ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

новая серия

1954

7

TOM XCV

Nº1



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР москва

правила для авторов

(с изменениями, принятыми Редколлегией 30 октября 1946 г. и 13 марта 1947 г.)

1. В «Докладах Академии наук СССР» помещаются краткие сообщения, содержащие наиболее существенные результаты исследований в области математики, естествознания и техники.

Сообщения эти должны излагать законченные, еще не опубликованные результаты научных исследований, имеющие характер новизны — теоретической или методологической.

Помещение статьи в «Докладах» не исключает последующей публикации тех же материалов в развернутом виде в других изданиях.

В «Докладах» не помещаются крупные статьи, механически разделенные на ряд отдельных сообщений.

В «Докладах» не помещаются статьи полемического характера без новых фактических данных, статьи чисто описательного характера, т. е. излагающие ход работ без сообщения определенного результата, и обзорные статьи.

2. Поступающие в «Доклады» статьи рассматриваются Редакционной коллегией только после представления их академиком по специальности.

Статьи членов-корреспондентов Академии наук СССР и действительных членов Академий наук Союзных республик принимаются Редколлегией без представления.

Редакция просит акалемиков при представлении статьи указывать на ней дату получения ее от автора, а также раздел, в котором статья должна быть помещена.

- 3. «Доклады» помещают не более 4 статей одного автора в год. Для академиков АН СССР число статей не ограничивается.
- 4. «Доклады» помещают статьи, занимающие не более четырех печатных страниц, включая рисунки. Число рисунков не должно превышать 4.

- 5. В конце статьи должны быть указаны полный адрес и номер телефона автора.
- 6. Сообщения о результатах работ, проведенных в научных учреждениях, должны иметь направление учреждения. Настоящий пункт не распространяется на статьи академиков.
- 7. Статьи должны быть написаны на машинке через два интервала на одной стороне листа и представляться в двух экземплярах.

Формулы должны быть вписаны четко и ясно. Во избежание ошибок следует делать в формулах ясное различие между прописными и строчными буквами, для чего прописные буквы подчеркивать снизу двумя черточками, а строчные отмечать двумя черточками сверху. Это требование относится особенно к таким буквам, как V и v, S и s, O и o, K и k, U и u, и т. п. С этой же целью следует тщательно выписывать похожие друг на друга буквы, как например, д и q, I и J, 1 и е, и и п, и др. Следует также делать различие между О, о и О (нулем), для чего буквы О и о отмечать двумя черточками, а 0 (нуль) оставлять без подчеркивания. Греческие буквы должны быть подчеркнуты красным карандашом, готические буквы - синим карандашом.

8. Цитируемая в статье литература должна даваться автором не в виде подстрочных сносок, а общим списком в конце статьи с обозначением ссылки в тексте порядковой цифрой.

Приводимая в списке литература должна быть оформлена в следующем порядке:

- а) для книг инициалы и фамилия автора, полное название книги, номер тома и год издания;
- б) для журнальных статей: инициалы и фамилия автора, название журнала, номер тома (подчеркнуть), номер выпуска, стра-

(Продолжение см. на 3 стр. обложки)

доклады

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Главный редактор академик А. И. ОПАРИН

НОВАЯ СЕРИЯ

22-й ГОД ИЗДАНИЯ

1954

TOM XCV, No 1

СОДЕРЖАНИЕ

Действительный член АН УССР Б. В. Гнеденко. Локальная предельная

МАТЕМАТИКА

 М. И. Грабарь. О строгой эргодичности динамических систем. Л. И. Камынин. Об одном дефекте метода прямых. И. А. Киприянов. О суммировании интерполяционных процессов для функций двух переменных. И. Ш. Пинскер. К вопросу о построении функции, наименее уклоняющейся от нуля. В. В. Рыжков. Об одном преобразовании пары наложимых поверхностей р^M А. И. Скопин. р-Расширения локального поля, содержащего √1. 	9 13 17 21 25 29
<u>ДРАВЛИКА</u>	
А. Л. Хейн. Применение операционного исчисления к теории неустановившегося притока жидкости и газа к несовершенным скважинам	33
ГРОНОМИЯ	
Д. А. Рожковский. О поляризации света в туманностях М20 и М8	37
ЗИКА	
 М. Я. Азбель и М. И. Каганов. К теории аномального скин-эффекта в магнитном поле. Л. Д. Бахрах. О максимальном коэффициенте направленного действия линейной и плоской антенн. Л. И. Дорман. О температурном эффекте жесткой компоненты космических лучей. Ф. А. Королев и В. В. Сухановский. Эталон Фабри — Перо с диэлектрическими зеркалами. К. В. Нельсон. С — Н-колебания в полиизобутилене в зависимости от 	41 45 49 53
степени полимеризации	57

к. м. Поливанов. К теории измерения и в полупроводниковых ферромагнетиков	61
н. А. Толстой и Н. Н. Ткачук. Время релаксации люминесценции закиси меди и его температурная зависимость.	65
ГЕОФИЗИКА	
Б. К. Балавадзе и Г. Ш. Шенгелая. К вопросу об экспериментальном определении вертикального градиента силы тяжести	69
ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА	
Действительный член АН БССР С. И. Губкин и Л. Т. Менделеев. Изучение структуры стружки, получаемой при резании металлов, методом рентгеновского анализа	73 75
химия	
Академик Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Т. Ф. Буланова, В. Т. Але- ксанян и Х. Е. Стерин. О каталитических превращениях н-гептана и н-октана в присутствии платинированного угля Гильм Камай и Н. А. Чадаева. Действие хлористого ацетила и уксус- ного ангидрида на алкильные эфиры α-метоксипропиленгликоль-	77
мышьяковистой кислоты	81
фенилгидразина	89
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин и С. С. Воюцкий. О совместимости нитроцеллюлозы с другими высокополимерами	93
б. В. Клименок, Е. А. Андреев, О. В. Крылов и М. М. Сахаров. Обмен углеродом между углеводородами в присутствии алюмосиликатного	97
катализатора	101
В. Н. Никитин и Е. И. Покровский. Определение кристалличности и температур плавления полиэтилена методом инфракрасных спектров поглощения	109
Ю. Н. Рябинин, А. М. Маркевич и И. И. Тамм. Образование окиси азота при адиабатическом сжатии воздушных смесей. А. И. Шатенштейн и Л. Н. Васильева. О взаимном влиянии атомов в молекулах некоторых этиленовых углеводородов по опытам с	111
изотопным обменом водорода	115
Т. Т. Боложино и А. И. По А.	
 Т. Болотина и А. Н. Петрова. Фосфоглюкомутаза клубней картофеля при их созревании и хранении. Б. А. Кудряшов и Е. Е. Яскина. Сравнительное изучение свойств 	119
тромоотропина и Ас-глобулина. Н. П. Максютина и Д. Г. Колесников. Новые сердечные гликозиды из растений семейства крестопветных	123 127
С. Т. Новиков. Дегидрирующая способность мышечной ткани нектоторых рыб и амфибий.	131

химическая технология

О. А. Есин и Б. М. Лепинских. Влияние катионов на прочность анионов в расплавленных шлаках	135
ГЕОЛОГИЯ	
В. Н. Логинова. О готеривских глинах Татарской АССР и прилегающих районов Ульяновской области	139 143
МИНЕРАЛОГИЯ	
С. И. Берхин. Рентгенограммы железисто-магнезиальных слюд В. С. Васильев. Морденит в мезо-кайнозойских отложениях Нижнего Поволжья и Западного Казахстана	145 149
ПЕТРОГРАФИЯ	
Г. Д. Курочкин. Скарны в кембрийских порфиритах хребта Восточный Танну-Ола	153
ПАЛЕОНТОЛОГИЯ	
Р. Л. Мерклин. О конкском горизонте северного побережья Кара-Богаз-Гола и о присутствии в нем беззамковых брахиопод Lingula	155 159
цитология	
О. А. Васильева. Изменение нуклеиновых кислот в ходе оплодотворения у гороха	163 167
гистология	
Л. С. Гольдин и Я. Ю. Комиссарчик. Метод получения гистологических срезов для целей электронной микроскопии	171
МИКРОБИОЛОГИЯ	
Член-корреспондент АН СССР А. А. Имшенецкий и Е. Л. Рубан. О химизме нитрификации	175
ЭКОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ	
Г. И. Поплавская. Некоторые новые данные о значении волосяного по- крова у растений	179
форм дуба черешчатого по типам леса в БССР	183
ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ	
 Н. И. Володарский и И. П. Быковская. Влияние переменной влажности почвы на формирование урожая табака в связи с прохождением стадий развития	187 191 195
М. В. Туркина и И. М. Дубинина. Некоторые особенности дыхательной системы сосудисто-волокнистых пучков.	199

В. К. Шепелева. К вопросу о подвижности нервных процессов у диких	000
млекопитающих	203
ЭМБРИОЛОГИЯ	
И. Я. Прицкер. Гематологические различия у цыплят, выведенных в	00-
условиях высоких и низких температур инкубации	207

ПОПРАВКА

В нашей статье «Измерение адсорбции ионов иода на железе», помещенной в ДАН, т. 91, \mathbb{N} 5, 1953 г., вкрались следующие ошибки:

	Напечатано	Следует читать
Табл. 2, строка 3, столбец 4	2882	2282
Стр. 1160, стро- ка 22	$\Gamma = \frac{av \left[s - c + m/\kappa - (e + 0.5 \ \partial)\right]}{\delta m}$	$\Gamma = \frac{av\left[s - z + \frac{M}{\kappa}(e + 0.5 \delta)\right]}{\delta_M}$
Табл. 3, строка 1, столбец 3	5,5	0,8

З. А. Иофа и Г. Б. Рождественская

Т-01762 Подписано к печати 27. П. 1954 г. Тираж 5800 экз. Зак. 55 Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. лист. $6^1/_2$. Печ. л. 17,81+3 вкл. Уч.-изд. л. 16,73 2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Действительный член Академии наук УССР Б. В. ГНЕДЕНКО

ЛОКАЛЬНАЯ ПРЕДЕЛЬНАЯ ТЕОРЕМА ДЛЯ ПЛОТНОСТЕЙ

В последние годы интерес к классическим предельным теоремам для сумм независимых случайных величин значительно возрос, и для ряда задач, для которых ранее удавалось найти только частные результаты, в настоящее время существуют окончательные, в смысле разыскания необходимых и достаточных условий, решения. В настоящей заметке будет указано полное решение одной из задач, которой в последние годы было уделено значительное внимание, но найденные частные результаты для которой еще далеки от окончательности формулировки.

Задача ставится так: дана последовательность взаимно независимых

случайных величин

$$\xi_1, \, \xi_2, \, \ldots, \, \xi_n, \, \ldots$$

с одинаковыми функциями распределения F(x). Для сходимости функций распределения нормированных и центрированных соответственным образом подобранными числами $B_n > 0$ и A_n сумм

$$s_n = \frac{\xi_1 + \xi_2 + \ldots + \xi_n}{B_n} - A_n \tag{1}$$

к предельному распределению $\Phi(x)$ имеются окончательные и достаточно прозрачные условия (см. (¹), стр. 185—192). Естественно возникающий вопрос об условиях сходимости при $n\to\infty$ плотностей распределения вероятностей сумм s_n (обозначим их через $p_n(x)$) к плотности p(x) предельного распределения в смысле сходимости к нулю величины $\max_{x\in X}|p_n(x)-p(x)|$ еще не имеет окончательного решения.

Условия, указанные в (¹) (стр. 238—245), далеко не окончательны и сложны только в силу недостаточности примененного аналитического аппарата. В недавней статье Смита (²) достигнут лишь небольшой сдвиг в этой задаче, и по существу в ней лишь незначительно обобщены результаты, имеющиеся в (¹). В недавней работе Ю. В. Прохоров (³) пошел по другому пути и разыскивал условия сходимости плотностей в среднем. Окончательность и простота результатов Ю. В. Прохорова не исключают необходимости завершения исследований в первоначальном направлении. Настоящая заметка посвящена решению как раз этой задачи.

Теорема 1. Для того чтобы при $n
ightarrow \infty$

$$\max_{-\infty < x < \infty} | p_n(x) - p(x) | \to 0,$$

необходимо и достаточно выполнение следующих условий:

1) функция распределения F(x) принадлежит области притяжения предельного распределения $\Phi(x)$;

2) существует такое по, что функция распределения суммы

 $\xi_1+\xi_2+\ldots+\xi_{n_0}$ удовлетворяет условию Липшица.

Доказательство. Необходимость первого условия теоремы не требует пояснений. Так как предельные распределения для функций распределения сумм (1) ограничиваются устойчивыми законами, то необходимость второго условия теоремы очевидна в силу ограниченности плотностей распределения устойчивых законов (см. (1), стр. 196).

Доказательство достаточности требует более сложных рассуждений. Мы будем опираться при этом на следующую теорему о преобразованиях Фурье. Если $g(x) \subset L$ и ограничена, функция $\varphi(t) =$

$$=\int\limits_{-\infty}^{\infty}e^{itx}\,g\left(x
ight) dx$$
 неотрицательна, то $arphi\left(t
ight) \subset L.$ Так как при компони-

ровании функций распределения с ограниченными плотностями плотность композиции не превосходит минимальной ограничивающей константы для плотностей компонент, то из приведенной теоремы вытекает, что функция $|f(t)|^{2n_0}$, где n_0 — указанное в условии теоремы число, а f(t)— преобразование Фурье функции F(x), интегрируема. Таким образом, при $n>2n_0$ функции $f^n(t) \subset L$.

Дальнейшие рассуждения близки к тем, которые проведены в ра-

ботах (1) (стр. 238—245) и (4).

Так как характеристическая функция s_n равна

$$\varphi_n(t) = e^{-itA_n} f^n \left(\frac{t}{B_n}\right),\,$$

то при $n > 2n_0$ можно написать равенство

$$2\pi p_n(x) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-itx} f^n\left(\frac{t}{B_n}\right) e^{-itA_n} dt.$$

Так как для плотности предельного распределения имеем

$$2\pi p(x) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-itx} \varphi(t) dt,$$

то для доказательства теоремы нам достаточно показать, что равномерно относительно x (— ∞ < x < ∞) при n \to ∞

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-itx} \left[e^{-itA_n} f^n \left(\frac{t}{B_n} \right) - \varphi (t) \right] dt \to 0.$$

Представляем интеграл I в виде суммы следующих четырех интегралов:

$$\begin{split} I_1 &= \int\limits_{-A}^A e^{-itx} \left[e^{-itA_n} f^n \Big(\frac{t}{B_n} \Big) - \varphi \left(t \right) \right] dt, \quad I_2 = -\int\limits_{|t| > A} e^{-itx} \, \varphi \left(t \right) dt, \\ I_3 &= \int\limits_{A < |t| \leqslant \epsilon B_n} e^{-it \, (x + A_n)} \, f^n \Big(\frac{t}{B_n} \Big) dt, \quad I_4 = \int\limits_{|t| > \epsilon B_n} e^{-it \, (x + A_n)} \, f^n \Big(\frac{t}{B_n} \Big) dt. \end{split}$$

В силу первого условия теоремы $I_1 \to 0$ при любом A > 0. $|I_2|$ может быть сделано меньше наперед заданного числа путем выбора достаточно большого A (в силу $\varphi(t) \subset L$). В силу второго условия для любого $\varepsilon > 0$ найдется такое c > 0, что неравенство $|f(t)| \leqslant e^{-c}$

выполняется всюду в области $|t| \gg arepsilon$. Таким образом (так как B_n растут медленнее чем $n^{\frac{1}{\alpha}+\varepsilon}$),

$$|I_4| \leqslant e^{-c (n-2n_0)} \int_{|t|>\varepsilon B_n} \left|f\left(\frac{t}{B_n}\right)\right|^{2n_0} dt \leqslant B_n e^{-c (n-2n_0)} \int_{-\infty}^{\infty} |f(t)|^{2n_0} dt \to 0.$$

Для оценки I_3 воспользуемся результатами теорем 2 и 3 работы (5), в силу которых при $t \to 0$ для любого s > 0

$$\frac{R \lg f(st)}{R \lg f(t)} \to s^{\alpha} \quad (0 < \alpha \leqslant 2).$$

Таким образом, если arepsilon достаточно мало, то при $|t| \ll arepsilon$

$$\frac{R \lg f(t)}{R \lg f(\frac{1}{2}t)} = 2^{\alpha} + \eta_t,$$

где $|\eta_t| < \eta$; η может быть выбрано по произволу. Теперь

$$|I_3| \leqslant \int_{A < |t| \leqslant \epsilon B_n} \left| f\left(\frac{t}{B_n}\right) \right|^n dt \leqslant \sum_{s=0}^k \int_{2^s A < |t| \leqslant 2^{s+1}} \left| f\left(\frac{t}{B_n}\right) \right|^n dt,$$

где k определено неравенствами $2^k A < \varepsilon B_n \leqslant 2^{k+1} A$. Из предыдущего

$$|I_3| \leqslant \sum_{s=0}^k \int_{A < |t| \leqslant 2A} e^{n \lg \left| f\left(\frac{t}{B_n}\right) \right| (2^{\alpha} - \eta)^s} 2^s dt.$$

Так как F(x) принадлежит области притяжения устойчивого закона, то в области A < |t| < 2A

$$nR\lg f\left(\frac{t}{B_n}\right) = -c|t|^{\alpha} + o(1) < -\frac{c}{2}|t|^{\alpha}.$$

Таким образом,

$$|I_3| \leqslant \sum_{s=0}^{h} \int_{A < |t| \leqslant 2A} e^{-\frac{c}{2} |t|^{\alpha} (2^{\alpha} - \eta)^s} 2^s dt.$$

Легко убедиться, что выбором достаточно большого A эта сумма может быть сделана меньше любого наперед заданного числа.

Доказанная теорема без труда переносится на случай суммирования независимых одинаково распределенных случайных векторов.

Теорема 2. Если случайные величины Ек обладают моментами порядка $k \geqslant 3$, то в условиях теоремы 1 имеет место асимптотическое разложение

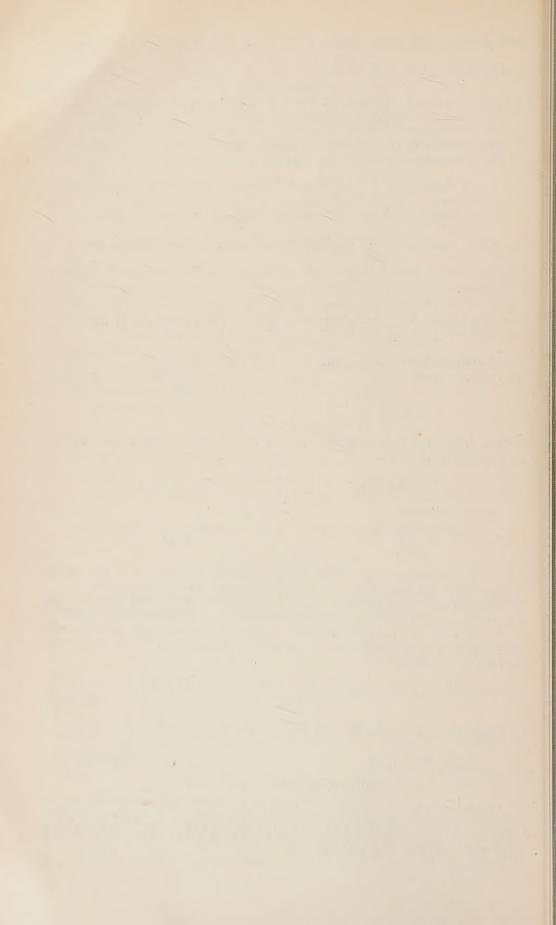
$$p_n(x) = \varphi(x) + \sum_{s=1}^{k-2} \frac{1}{\sqrt{n^s}} P_s(-\varphi) + o(n^{-\frac{k-2}{2}}).$$

Определение полиномов P_s (— φ) см. (1), стр. 244 и 209, φ (x) = $\frac{e^{-x^2/2}}{\sqrt{2-x^2}}$.

Институт математики Академии наук УССР Поступило 13 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. В. Гнеденко, А. Н. Колмогоров, Предельные распределения для сумм независимых случайных величин, М. — Л., 1949. ² W. L. Smith, Proc. Cambr. Phyl. Soc., 49, № 3 (1953). ³ Ю. В. Прохоров, ДАН, 83, № 5 (1952). ⁴ Б. В. Гнеденко, ДАН, 71, № 3 (1950). ⁵ Б. В. Гнеденко, В. С. Королюк, Докл. АН УРСР, № 4 (1950).



м. и. грабарь

О СТРОГОЙ ЭРГОДИЧНОСТИ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 16 1 1954)

В настоящей работе рассматриваются динамические системы с компактным фазовым пространством, т. е. непрерывные однопараметрические группы $\{S_t\}$ гомеоморфизмов компакта R. Наряду с подобными системами с "непрерывным временем" будут рассматриваться и так называемые "дискретные системы", т. е. системы $\{S^k\}$, составленные извеех целых степеней некоторого отдельного гомеоморфизма S компакта R. Для того чтобы сформулировать основной результат работы, введем такие определения.

Определение 1. Динамическая система (непрерывная или дискретная) называется строго эргодической, если она допу-

скает единственную инвариантную нормированную меру (1).

Определение 2. Динамическая система (непрерывная или дискретная) называется неприводимой, если траектория каждой точки всюду плотна во всем фазовом пространстве.

Рассмотрим теперь следующую систему дифференциальных урав-

нений:

$$\frac{dx}{dt} = \alpha_1,
\frac{dy}{dt} = \alpha_2,
\frac{dz}{dt} = \frac{\lambda}{\Phi(x, y)},$$
(1)

где x, y, z — циклические переменные, взятые по $mod 2\pi$; $\Phi(x, y)$ — непрерывная положительная функция, периодическая по каждому переменному с периодом 2π ; отношение $\alpha_2/\alpha_1 = \gamma$ — иррациональное число и $\lambda \neq 0$ — произвольное действительное число.

Основной результат, полученный в работе, состоит в том, что можно так выбрать аналитическую функцию $\Phi(x,y)$ и иррациональное отношение $\gamma = \alpha_2/\alpha_1$, что при любом $\lambda \neq 0$ система (1) будет определять на трехмерном торе R_3 (с циклическими координатами x,y,z) неприводимую динамическую систему, которая, в зависимости от выбора λ , либо будет строго эргодической, либо нет, причем оба случая имеют место в действительности.

В связи с этим необходимо отметить следующее. Впервые пример неприводимой, но не строго эргодической системы был построен А. А. Марковым (1). В опубликованном в 1952 г. обзоре (2) по эргодическим множествам приведен несколько более простой пример подобной системы. Однако оба эти примера представляют собой аб-

страктно заданные динамические системы с фазовыми пространствами,

не являющимися даже многообразиями.

Для получения упомянутого основного результата нам понадобятся четыре теоремы общего характера относительно свойств строгой эргодичности и неприводимости динамических систем, которые, для крат-

кости изложения, мы приведем без доказательств.

Теорема 1. Пусть $\{S_t\}$ — строго эргодическая система, определенная в компакте R, и пусть $\lambda \neq 0$ — произвольное действительное число. Для того чтобы гомеоморфизм. $S_{2\pi/\lambda}$ был строго эргодичен, необходимо и достаточно, чтобы среди собственных чисел системы $\{S_t\}$ не было чисел вида $k\lambda$, где $k\neq 0$ — целое число.

Определение 3. Замкнутое множество $F \subset R$ называется сечением системы $\{S_t\}$ периода $t_0 \neq 0$, если выполняются следующие

1°. $S_{kt_{\bullet}}(F) = F$ для любого целого k.

2°. Если $S_t(F) \cap F \neq 0$, то $t = kt_0$, где k — целое число.

 $3^{\circ}. \cup S_t(F) = R.$

Гомеоморфизм S_{t_0} порождает на сечении F дискретную динамическую систему, а именно систему всех своих степеней $\{S_{t_a}^k\}$ (3). Нетрудно видеть, что существование у динамической системы сечения эквивалентно существованию непрерывной собственной функции системы, причем период сечения t_0 и собственное число λ связаны соотношением $t_0\lambda = 2\pi$.

Теорема 2. Пусть $\{S_t\}$ — динамическая система в компакте Rи F — сечение системы периода $t_0 \neq 0$. Система $\{S_t\}$ строго эргодична в R тогда и только тогда, когда гомеоморфизм S_{t_0} строго эр-

годичен на сечении F.

Пусть теперь динамическая система $\{S_t\}$, определенная в R, неприводима. Между неприводимостью отдельных гомеоморфизмов системы и существованием непостоянных, непрерывных собственных функций имеется тесная связь, устанавливаемая следующей теоремой, аналотичной теореме 1:

Теорема 3. Гомеоморфизм $S_{2\tau/\lambda}$ неприводим тогда и только тогда, когда система $\{S_t\}$ не допускает непрерывных собственных функций, отвечающих собственным значениям вида $k \lambda$, где $k \neq 0$ —

целое число.

Наконец, для дальнейшего нам понадобится также одна теорема, относящаяся к гармонизуемым (4) системам. Напомним, что динамическая система называется гармонизуемой, если при помощи монотонной замены времени она может быть преобразована в почти-периодическую систему. Имеет место следующая теорема:

Теорема 4. Неприводимая гармонизуемая динамическая система, расположенная на п-мерном торе и обладающая непостоянной непрерывной собственной функцией, почти-периодична*.

Рассмотрим следующую систему дифференциальных уравнений:

$$\frac{dx}{dt} = \alpha_1 \Phi(x, y);$$

$$\frac{dy}{dt} = \alpha_2 \Phi(x, y),$$
(A)

где x, y — циклические переменные, взятые по $\mod 2\pi$; $\Phi(x, y)$ — непрерывная положительная функция, периодичная по каждому переменному с периодом 2π и отношение $\gamma=\alpha_2/\alpha_1$ иррационально. Система (A) определяет на двумерном торе R_2 ($0 \leqslant x \leqslant 2\pi$; $0 \leqslant y \leqslant 2\pi$) дина-

Эта теорема содержалась в (6).

мическую систему $\{S_t\}$, которая получена из канонической системы $dx/dt=\alpha_1$, $dy/dt=\alpha_2$ заменой времени $dt=d\tau/\Phi\left(x,y\right)$ и, следовательно, представляет собой неприводимую гармонизуемую систему. Пусть теперь $\lambda\neq 0$ — произвольное действительное число. Рассмотрим такую систему трех дифференциальных уравнений

$$\frac{dx}{dt} = \alpha_1 \Phi(x, y);$$

$$\frac{dy}{dt} = \alpha_2 \Phi(x, y);$$

$$\frac{dz}{dt} = \lambda$$
(B)

(переменная z также берется по mod 2π). Система (B) определяет на трехмерном торе R_3 динамическую систему, которую мы обозначим через $\{S_t^{(\lambda)}\}$. Нетрудно видеть, что тор R_2 , естественно отождествляемый с подмножеством $\{z=0\}$ тора R_3 , представляет собой сечение системы $\{S_t^{(\lambda)}\}$ периода $t_0=2\pi/\lambda$. Это означает, что гомеоморфизм $S_{t_0}^{(\lambda)}$ системы (B), рассматриваемый на торе R_2 , совпадает с гомеоморфизмом $S_{2\pi/\lambda}$ системы (A). Отсюда вытекают следующие общие выводы:

1. Система (В) неприводима тогда и только тогда, когда гомеомор-

физм $S_{2\pi/\lambda}$ системы (A) неприводим в R_2 (3).

2. Система (В) строго эргодична тогда и только тогда, когда гомеоморфизм $S_{2\pi/\lambda}$ системы (А) строго эргодичен в R_2 (теорема 2). Сюда примыкает также следующее легко доказываемое предложение:

3. Система (В) почти-периодична тогда и только тогда, когда почти-

периодична система (А).

Предположим теперь, что система (A) выбрана заведомо не почти-периодической. А. А. Марковым впервые было показано (4), что такой выбор можно осуществить подбором чисел α_1 , α_2 с иррациональным $\gamma = \alpha_2/\alpha_1$ и функции $\Phi(x,y)$, причем последняя может быть выбрана аналитической. Согласно теореме 4 система (A) в этом случае не может иметь непостоянных непрерывных собственных функций, и на основании теоремы 3 и вывода 1 мы заключаем, что система (B) при любом $\lambda \neq 0$ будет неприводимой.

Далее, если среди собственных чисел системы (A) нет чисел вида $k\lambda$, где $k \neq 0$ — целое число, то по теореме 1 и второму выводу заключаем, что система (B) строго эргодична. Если же для некоторого целого $k \neq 0$ $k\lambda$ является собственным числом системы (A), то система (B) не строго эргодична. Остается показать, что оба эти случая имеют

место в действительности.

Так как множество собственных чисел системы (A) не более чем счетно, то случай строгой эргодичности всегда может быть реализован. Реализуемость второго случая следует из результатов А. Н. Колмогорова. Именно, А. Н. Колмогоровым было доказано (5), что можно так выбрать аналитическую функцию $\Phi(x,y)$ и иррациональное отношение $\gamma = \alpha_2/\alpha_1$, что система (A) будет обладать чисто точечным спектром, но все собственные функции будут всюду разрывными. Если в качестве системы (A) выбрать динамическую систему А. Н. Колмогорова, то для системы (B) будут иметь место оба указанных случая.

Рассмотрим, наконец, систему (1). Система (1), очевидно, получена из (В) заменой времени посредством функции $\Phi(x, y)$, и потому, как нетрудно видеть, для нее справедливы все предыдущие выводы,

а именно:

1. Система (1) неприводима при любом $\lambda \neq 0$.

2. Если $k\lambda$ ни при каком целом $k \neq 0$ не является собственным числом системы (A), то система (1) строго эргодична.

3. Если при некотором целом $k \neq 0$ $k\lambda$ является собственным

числом системы (А), то система (1) не строго эргодична.

Замечания. 1. Согласно теореме 4, система (1), так же как и (В), не только не почти-периодична, но и не гармонизуема, ибо она обладает даже двумя непрерывными собственными функциями e^{ix} и e^{iy} с собственными значениями α_1 и α_2 .

2. Система (1) допускает в качестве интегрального инварианта объем, причем в случае 2 этот объем, надлежаще нормированный, будет единственной неразложимой инвариантной мерой, в случае же 3

можно доказать, что объем не будет неразложимым.

Поступило 13 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Немыцкий, В. В. Степанов, Качественная теория дифференциальных уравнений, 1949. ² Ј. С. Охтову, Bull. Am. Math. Soc., **58**, No. 2, стр. 116 (1952). ³ Н. П. Житков, Уч. зап. МГУ, в. 163, **6** (1952). ⁴ А. А. Марков, Тр. 2-го Всесоюзн. съезда матем., 1934. ⁵ А. Н. Колмогоров, ДАН, **93**, № 5 (1953). ⁶ М. И. Грабарь, Кандидатская диссертация, Неприводимые динамические системы, МГУ, 1952.

МАТЕМАТИКА

Л. И. КАМЫНИН

ОБ ОДНОМ ДЕФЕКТЕ МЕТОДА ПРЯМЫХ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 5 І 1954)

Решение задачи с начальными данными на бесконечной прямой для линейных дифференциальных уравнений с частными производными (и с постоянными коэффициентами) может быть сведено методом прямых (т. е. заменой производных по x конечноразностными отношениями и сохранением производных по x0 к решению бесконечной системы обыкновенных дифференциальных уравнений вида

$$\frac{d^{h}u_{n}}{dt^{h}} = \sum_{\alpha=-s}^{r} C_{\alpha}u_{n+\alpha},\tag{1}$$

$$\frac{d^{l}u_{n}(0)}{dt^{l}} = \varphi_{l}(n); \quad l = 0, 1, 2, \dots, k - 1; \quad n = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots (2)$$

В работе $(^2)$ было указано на различие теорем единственности для уравнения теплопроводности и его конечноразностного аналога (1), (2). Однако оказывается, что ограничения на рост начальных функций $\varphi_l(x)$ $(l=0,\ 1,\ 2,\ldots,\ k-1)$ и решения $u_n(t)$, необходимые для единственности решения системы (1), (2), а также условия на рост $u_n(t)$ и его производных по t, достаточные для неединственности решения (1), (2), совсем не связаны с типом уравнения с частными производными и зависят лишь от постоянных r, s и k (τ) . е. от свойств самой бесконечной системы (1), (2). В частности, если методом прямых искать решение гиперболического уравнения

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \tag{3}$$

с начальными данными

$$u(x, 0) = \varphi_1(x);$$
 $\frac{\partial u(x, 0)}{\partial t} = \varphi_2(x);$ $-\infty < x < +\infty,$ (4)

то получим систему

$$\frac{\partial^2 u^{(h)}(x,t)}{\partial t^2} = \frac{1}{h^2} \left(u^{(h)}(x+h,t) - 2u^{(h)}(x,t) + u^{(h)}(x-h,t) \right), \tag{5}$$

$$\frac{\partial^{l} u^{(h)}(x,0)}{\partial t^{l}} = \varphi_{l}(x); \quad l = 0, 1; \quad x = \dots, -2h, -h, 0, h, 2h, \dots$$
 (6)

Между уравнением (3) и системой (5) имеется следующее существенное различие. В то время как решение задачи с начальными данными (4) всегда единственно для (3), если только $\varphi_1(x)$ и $\varphi_2(x)$

достаточно гладки, решение системы (5), (6) будет единственным лишь в классе функций, рост которых ограничен условием

$$\left| \frac{\partial^{l} u^{(h)}(x, t)}{\partial t^{l}} \right| = O\left(\left[(1 - \varepsilon) \frac{2 |x|}{h} \right]! \right), \quad l = 0, 1; \quad |t| \leqslant T < +\infty; \ 0 < \varepsilon \leqslant 1.$$
 (7)

Если $|\varphi_t(x)| = O([(1-\varepsilon)^{\frac{2|x|}{h}}]!)$, t=0,1, то это единственное решение имеет вид

$$u^{(h)}(nh, t) = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{\varphi_1(nh + kh)}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos\left(kz + \frac{2t}{h}\sin\frac{z}{2}\right) dz +$$

$$+ \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\varphi_1(nh - kh)}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos\left(kz - \frac{2t}{h}\sin\frac{z}{2}\right) dz +$$

$$+ \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{\varphi_2(nh + kh)}{2\pi} \int_0^t \int_0^{2\pi} \cos\left(kz + \frac{2\tau}{h}\sin\frac{z}{2}\right) d\tau dz +$$

$$+ \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\varphi_2(nh - kh)}{2\pi} \int_0^t \int_0^t \cos\left(kz - \frac{2\tau}{h}\sin\frac{z}{2}\right) d\tau dz +$$

$$+ \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\varphi_2(nh - kh)}{2\pi} \int_0^t \int_0^t \cos\left(kz - \frac{2\tau}{h}\sin\frac{z}{2}\right) d\tau dz +$$

$$+ \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\varphi_2(nh - kh)}{2\pi} \int_0^t \int_0^t \cos\left(kz - \frac{2\tau}{h}\sin\frac{z}{2}\right) d\tau dz +$$

$$+ \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\varphi_2(nh - kh)}{2\pi} \int_0^t \int_0^t \cos\left(kz - \frac{2\tau}{h}\sin\frac{z}{2}\right) d\tau dz +$$

$$+ \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\varphi_2(nh - kh)}{2\pi} \int_0^t \int_0^t \cos\left(kz - \frac{2\tau}{h}\sin\frac{z}{2}\right) d\tau dz +$$

$$+ \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\varphi_2(nh - kh)}{2\pi} \int_0^t \int_0^t \cos\left(kz - \frac{2\tau}{h}\sin\frac{z}{2}\right) d\tau dz +$$

$$+ \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\varphi_2(nh - kh)}{2\pi} \int_0^t \int_0^t \cos\left(kz - \frac{2\tau}{h}\sin\frac{z}{2}\right) d\tau dz +$$

$$+ \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\varphi_2(nh - kh)}{2\pi} \int_0^t \int_0^t \cos\left(kz - \frac{2\tau}{h}\sin\frac{z}{2}\right) d\tau dz +$$

$$+ \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\varphi_2(nh - kh)}{2\pi} \int_0^t \int_0^t \cos\left(kz - \frac{2\tau}{h}\sin\frac{z}{2}\right) d\tau dz +$$

$$+ \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\varphi_2(nh - kh)}{2\pi} \int_0^t \int_0^t \cos\left(kz - \frac{2\tau}{h}\sin\frac{z}{2}\right) d\tau dz +$$

$$+ \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\varphi_2(nh - kh)}{2\pi} \int_0^t \int_0^t \cos\left(kz - \frac{2\tau}{h}\sin\frac{z}{2}\right) d\tau dz +$$

$$+ \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\varphi_2(nh - kh)}{2\pi} \int_0^t \cos\left(kz - \frac{2\tau}{h}\sin\frac{z}{2}\right) d\tau dz +$$

$$+ \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\varphi_2(nh - kh)}{2\pi} \int_0^t \cos\left(kz - \frac{2\tau}{h}\sin\frac{z}{2}\right) d\tau dz +$$

$$+ \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\varphi_2(nh - kh)}{2\pi} \int_0^t \cos\left(kz - \frac{2\tau}{h}\sin\frac{z}{2}\right) d\tau dz +$$

$$+ \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\varphi_2(nh - kh)}{2\pi} \int_0^t \cos\left(kz - \frac{2\tau}{h}\sin\frac{z}{2}\right) d\tau dz +$$

Доказательство этого утверждения проводится так же, как и в (³). Если же расширить класс допустимых функций условием

$$\left| \frac{\partial^{l} u^{(h)}(x, t)}{\partial t^{l}} \right| = O\left(\left[(1 + \varepsilon \frac{2|x|}{h})! \right];$$

$$l = 0, 1; |t| \leqslant T < +\infty; \quad \varepsilon > 0; \quad x = \dots, -2h, -h, 0, h, 2h, \dots,$$

$$(8)$$

то для любого ϵ (0 $< \epsilon < 1$) функции

$$u^{(h)}(0, t) \equiv 0; \quad u^{(h)}(nh, t) = \sum_{\nu=0}^{n-1} \frac{h^{2\nu+1} n (n^2 - 1^2) \dots (n^2 - \nu^2)}{(2\nu + 1)!} F^{(2\nu)}(t);$$

$$u^{(h)}(-nh, t) \equiv -u^{(h)}(nh, t); \quad n = 1, 2, \dots,$$

представляют собой решение системы (5), не равное тождественно нулю и удовлетворяющее нулевым начальным данным, если только $F\left(t\right)$ выбрана так, что

1)
$$F(t) \not\equiv 0;$$
 2) $F^{(v)}(0) = 0;$ $v = 0, 1, 2, ...;$
3) $|F^{(v)}(t)| \leq [(1+\varepsilon_1)v]!;$ $0 < \varepsilon_1 < \varepsilon < 1;$ $|t| \leq T < +\infty$ (9)

(подобный выбор F(t) возможен $\binom{1}{2}$).

Таким образом, метод прямых заведомо неприменим к решению уравнения (3), если начальные функции $\varphi_1(x)$ и $\varphi_2(x)$ растут достаточно быстро при $x \to \infty$ (например, быстрее, чем e^{x^2}), ибо тогда при любом фиксированном «шаге» h для достаточно больших |x| было бы $\varphi_l(x) \geqslant \left[(1+\varepsilon) \frac{2+|x|}{h} \right]!$, l=1, 2, и потому система (5) имела бы более одного решения, удовлетворяющего (6).

Причина подобного различия теорем единственности для уравнения (3), (4) и системы (5), (6) заключается, конечно, в том, что решение (3) u(x,t) зависит (при фиксированных x и t) от значений $\varphi_1(x)$ и $\varphi_2(x)$ только в ограниченной области изменения x, тогда как решение $u^{(h)}(x,t)$ системы (5), (6) зависит от поведения $\varphi_1(x)$ и $\varphi_2(x)$ на всей бесконечной прямой $(-\infty < x < +\infty)$. Следующая теорема

показывает, что ограничение роста (при $|x|
ightarrow \infty$) решения и начальных функций, необходимое для единственности решения системы (1). (2), характерно для бесконечных систем обыкновенных дифференциальных уравнений и является дефектом метода прямых.

Теорема. Бесконечная система дифференциальных уравнений (1) $(C_{\alpha}$ можно заменить на $C_{n+\alpha}$, если $|C_{n+\alpha}| \leqslant C$) всегда имеет решение, удовлетворяющее начальным данным (2), если только

$$|\varphi_t(n)| = O\left(\left[(1-\varepsilon)\frac{kn}{r}\right]!\right), \quad C_r \neq 0, \quad r \geqslant 1, \quad n = 0, 1, 2, \ldots; \quad (10)$$

$$|\varphi_t(n)| = O([(1-\epsilon)\frac{k|n|}{s}]!), \quad C_{-s} \neq 0, \quad s \geqslant 1, \quad n = -1, -2, \dots$$
 (11)

Это решение единственно в классе функций

$$\left| \frac{d^l u_n(t)}{dt^l} \right| = O\left(\left[(1 - \varepsilon) \frac{kn}{r} \right]! \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots;$$
 (12)

$$\left| \frac{d^{l} u_{n}(t)}{dt^{l}} \right| = O\left(\left[(1 - \varepsilon) \frac{k \mid n \mid}{s} \right]! \right), \quad n = -1, -2, \dots;$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, k - 1; \quad |t| \le T < +\infty; \quad 0 < \varepsilon \le 1.$$
(13)

Для любого $\varepsilon > 0$ и любых C_{α} $(\alpha = -s, -s+1, \ldots, r)$ можно построить решение $v_n(t)$, $n = \ldots, -2, -1, 0, 1, 2, \ldots$, системы (1) такое, что

$$v_n(t) \not\equiv 0, \quad \frac{d^l v_n(0)}{dt^l} = 0, \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad k - 1;$$
 (14)

$$\left| \frac{d^l v_n(t)}{dt^l} \right| = O\left(\left[(1+\varepsilon) \frac{kn}{r} \right]! \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots; \tag{15}$$

$$\left| \frac{d^{l}v_{n}(t)}{dt^{l}} \right| = O\left(\left[(1+\varepsilon) \frac{k|n|}{s} \right]! \right), \quad n = -1, -2, \dots;$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, k-1, \quad |t| \leqslant T < +\infty, \quad 0 < \varepsilon < 1.$$
(16)

Примечание. Если r=0, то условия (10), (12) снимаются, так как система (1) становится рекуррентной при $n\!>\!0$ (без ограничения общности можно считать $C_0=0$, в противном случае делаем замену $w_n(t)=u_n(t)\,e^{-C_0t};\;n=\ldots,\;-2,\;-1,\;0,\;1,\;2,\;\ldots$). Если s=0, то снимаются условия (11), (13).

Доказательство. Существование решения системы (1), (2) при условиях (10), (11), и единственность решения системы (1), (2) в классе

функций (12), (13) следует из (2).

Для построения решения системы (1) $v_n(t)$, $n = \ldots, -2, -1, 0, 1, 2, \ldots$ удовлетворяющего (14), (15) и (16), рассмотрим отдельно три типа систем (1):

- 1) $r \geqslant 1$, $s \geqslant 1$, $C_r \neq 0$, $C_{-s} \neq 0$;
- 2) r = 0, $C_{-s} \neq 0$;
- 3) s = 0, $C_r \neq 0$.

В случае 1) положим

$$v_l(t) = F(t), \quad l = -s + 1, \dots, r;$$
 (17)

$$v_{l}(t) = F(t), \quad l = -s + 1, \dots, r;$$

$$v_{n+r}(t) = \frac{1}{C_{r}} \left(-\sum_{\alpha = -s}^{r-1} C_{\alpha} u_{n+\alpha} + \frac{d^{k} u_{n}}{dt^{k}} \right), \quad n = 1, 2, \dots;$$
(17)

$$v_{n-s}(t) = \frac{1}{C_{-s}} \left(-\sum_{\alpha=-s+1}^{r} C_{\alpha} u_{n+\alpha} + \frac{d^{n} u_{n}}{dt^{n}} \right), \quad n = 0, -1, -2, \dots$$
 (19)

Полученное решение системы (1) удовлетворяет условию (14), если для F(t) выполнено (9).

Пусть

$$C \geqslant \max_{\alpha=-s,\ldots,r} \left(1, \left|\frac{C_{\alpha}}{C_{-s}}\right|, \left|\frac{C_{\alpha}}{C_{r}}\right|\right).$$

Предположим, далее, что $v_n(t)$ есть линейная комбинация производных F(t), причем число членов есть α_n , наивысший порядок производной F(t) равен β_n и коэффициенты при производных не превышают по абсолютной величине C^{Υ_n} . Тогда, в силу (18) (n > 0),

$$\alpha_{n+r} \leqslant \alpha_{n-s} + \ldots + \alpha_{n+r-1}; \quad \gamma_{n+1} = \gamma_n + 1,$$

откуда

$$\alpha_n \leqslant \alpha_{n+1}; \quad \alpha_{n+1} \leqslant (r+s)\alpha_n; \quad \alpha_1 = \gamma_1 = 1; \quad \alpha_n \leqslant (r+s)^{n-1}; \quad \gamma_n = n.$$

Из (17), (18) следует $\beta_l=0,\ l=1,\ 2,\ldots,\ r;\ \beta_{r+1}=k,\ \beta_n=\left[\frac{n-1}{r}\right]k.$ Поэтому

$$\left| \frac{d^{l} v_{n}(t)}{dt^{l}} \right| \leq (r+s)^{n-1} C^{n} \left[(1+\varepsilon_{1}) \left(k \left[\frac{n-1}{r} \right] + l \right) \right]!, \quad l=0, 1, 2, \ldots, k-1,$$

т. е. выполнено (15) при $0 < \epsilon_1 < \epsilon$.

Аналогично показывается выполнение (16).

В случае 2) положим

$$v_{l}(t) = F(t), \quad l = 0, 1, 2, \ldots, r-1;$$

$$v_{n}(t) = \int_{0}^{t} \int_{0}^{\tau_{1}} \cdots \int_{0}^{\tau_{k-1}} \sum_{\alpha=1}^{r} C_{\alpha} u_{n+\alpha}(\tau_{k}) d\tau_{1} d\tau_{2} \ldots d\tau_{k}, \quad n = -1, -2, \ldots$$

 $v_n(t)$ для $n=r,\ r+1,\ldots$ возьмем из (18). Считая

$$C \gg \max_{\alpha=1,\ldots,r} \left(1, \left| \frac{C_{\alpha}}{C_{r}} \right| \right),$$

легко получить оценки

$$|v_n(t)| \leqslant r^n C^n \left[(1+\varepsilon_1) \frac{kn}{r} \right]!, \quad n \geqslant 0;$$

 $|v_n(t)| \leqslant (rCT^k)^{\lfloor n \rfloor} \quad \text{при } n < 0.$

Тем самым выполнено (15), (16). В случае 3) доказательство аналогично.

Поступило 5 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Тихонов, Матем. сборн., **42**, 199 (1935). ² Л. И. Камынин, Изв. АН СССР, сер. матем., **17**, 163 (1953). ³ Л. И. Камынин, ДАН, **93**, № 3, 397 (1953).

Доклады Академии Наук СССР 1954. Том XCV, № 1

МАТЕМАТИКА

И. А. КИПРИЯНОВ

О СУММИРОВАНИИ ИНТЕРПОЛЯЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ ФУНКЦИЙ ДВУХ ПЕРЕМЕННЫХ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 7 І 1954)

В настоящей заметке мы имеем в виду обобщить ряд результатов С. М. Лозинского (1) о суммировании тригонометрического интерполяционного процесса с равностоящими узлами на случай функций двух переменных.

Пусть

$$\sum_{i, h=0}^{\infty} \alpha_{i, h} \tag{1}$$

некоторый бесконечный двойной ряд,

$$s_{\mu, \nu} = \sum_{i=0}^{\mu} \sum_{k=0}^{\nu} \alpha_{i, k} \quad (\mu, \nu = 0, 1, 2, \ldots)$$

частные суммы этого ряда. Рассмотрим четырехмерную матрицу

$$\|k_{\mu,\nu}^{(m,n)}\|$$
 $(m, n, \mu, \nu = 0, 1, 2, \ldots),$ (\mathfrak{M})

где $k_{\mu,\nu}^{(m,n)}$ — некоторые вещественные числа, причем

$$k_{\mu,\nu}^{(m,n)} = 0$$
, если $\mu > m$ или $\nu > n$.

При помощи этой матрицы образуем новую последовательность

$$\sigma_{m,n} = \sum_{\mu=0}^{m} \sum_{\nu=0}^{n} k_{\mu,\nu}^{(m,n)} S_{\mu,\nu}. \tag{2}$$

Если $\lim_{\substack{(m,n)\tau\to\infty\\(m,n)\tau\to\infty}} \sigma_{m,n} = \sigma$, то мы скажем, что ряд (1) суммируем методом (\mathfrak{M}_{τ}) к числу σ . Символ $(m,n)_{\tau}\to\infty$ означает такое стремление m и n к бесконечности, при котором $\frac{1}{\tau}\leqslant \frac{m}{n}\leqslant \tau$ $(\tau\geqslant 1)$. Пусть f(x,y) некоторая суммируемая функция; $s_{\mu,\nu}(f)=s_{\mu,\nu}(f;x,y)$ $(\mu,\nu=0,1,2,\ldots)$ последовательность частных сумм ее ряда Фурье. Положим

$$\sigma_{m,n}(f) = \sigma_{m,n}(f; x, y) = \sum_{\mu=0}^{m} \sum_{\nu=0}^{n} k_{\mu,\nu}^{(m,n)} S_{\mu,\nu}(f; x, y).$$

Обозначим через \widetilde{C} множество функций f(x,y), которые непрерывны и 2π -периодичны по x и по y. Если при $f\in \widetilde{C}$ $\lim_{\substack{(m,n)_{\tau\to\infty}\\ (m,n)_{\tau\to\infty}}} \sigma_{m,n}(f;x,y) = f(x,y)$ равномерно для всех (x,y), то говорим, что метод суммирования (\mathfrak{M}_{τ}) фейеровский. Обозначая через $D_i(u)$ $(i=0,1,2,\ldots)$ ядро Дирихле, положим

$$K_{m, n}(s, t) = \sum_{\mu=0}^{m} \sum_{\nu=0}^{n} k_{\mu, \nu}^{(m, n)} D_{\mu}(s) D_{\nu}(t).$$

Пусть $\{N_k\}_{k=1}^{\infty}$ — последовательность натуральных чисел, причем $\lim_{k\to\infty}N_k=+\infty$. Если f(x,y) определена и конечна при $(x,y)\in[0,2\pi;0,2\pi]$,

то полагаем

$$x_{\mu} = x_{\mu}^{(m)} = \frac{2\pi \mu}{N_{m}}, \quad y_{\nu} = y_{\nu}^{(n)} = \frac{2\pi \nu}{N_{n}}$$

$$(\mu = 1, 2, ..., N_{m}; \quad \nu = 1, 2, ..., N_{n});$$

$$I_{m, n}(f; x, y) = \frac{4}{N_{m}N_{n}} \sum_{\mu=1}^{N_{m}} \sum_{\nu=1}^{N_{f}} f(x_{\mu}, y_{\nu}) D_{m}(x - x_{\mu}) D_{n}(y - y_{\nu}).$$

Если $N_m=2m+1$, $N_n=2n+1$, то $I_{m,n}(f;x,y)$ превращается в тригонометрический полином порядка $\leqslant m$ по x и порядка $\leqslant n$ по y, который совпадает с f(x,y) в точках $(x_{\mu}^{(m)},y_{\nu}^{(n)})$ $(\mu=1,2,\ldots,2m+1;\nu=1,2,\ldots,2n+1)$.

Записав тригонометрический полином $I_{m,n}(f;x,y)$ в виде

$$I_{m,n}(f; x, y) = \frac{a_{0,0}^{(m,n)}}{4} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{m} A_{i,0}^{(m,n)}(x) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n} A_{0,k}^{(m,n)}(y) + \sum_{i=1}^{m} \sum_{k=1}^{n} A_{i,k}^{(m,n)}(x, y),$$

где

$$A_{i,\,0}^{(m,\,n)}(x) = a_{i,\,0}^{(m,\,n)}\cos ix + b_{i,\,0}^{(m,\,n)}\sin ix,$$

$$A_{0,\,k}^{(m,\,n)}(y) = a_{0,\,k}^{(m,\,n)}\cos ky + c_{0,\,k}^{(m,\,n)}\sin ky,$$

$$A_{i,\,k}^{(m,\,n)}(x,\,y) = a_{i,\,k}^{(m,\,n)}\cos ix\cos ky + b_{i,\,k}^{(m,\,n)}\sin ix\cos ky +$$

$$+ c_{i,\,k}^{(m,\,n)}\cos ix\sin ky + d_{i,\,k}^{(m,\,n)}\sin ix\sin ky,$$

положим

$$I_{\mu,\,\nu}^{(m,\,n)}\left(f;\,x,\,y\right) = \begin{cases} \frac{a_{0,0}^{(m,\,n)}}{4} & \text{если } \mu = 0,\,\nu = 0;\\ \frac{a_{0,0}^{(m,\,n)}}{4} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\mu} A_{i,\,0}^{(m,\,n)}\left(x\right), & \text{если } \mu \geqslant 1,\,\nu = 0;\\ \frac{a_{0,0}^{(m,\,n)}}{4} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{\nu} A_{0,\,k}^{(m,\,n)}\left(y\right), & \text{если } \mu = 0,\,\nu \geqslant 1;\\ \frac{a_{0,0}^{(m,\,n)}}{4} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\mu} A_{i,0}^{(m,\,n)}\left(x\right) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{\nu} A_{0,\,k}^{(m,\,n)}\left(y\right) + \\ + \sum_{i=1}^{\mu} \sum_{k=1}^{\nu} A_{i,\,k}^{(m,\,n)}\left(x,\,y\right), & \text{если } \mu \geqslant 1,\,\nu \geqslant 1. \end{cases}$$

Наконец, если (\mathfrak{M}_{τ}) — некоторый метод суммирования в указанном выше смысле, то положим

$$J_{m,n}(f; x, y) = \sum_{\mu=0}^{m} \sum_{\nu=0}^{n} k_{\mu,\nu}^{(m,n)} I_{\mu,\nu}^{(m,n)}(f; x, y) =$$

$$= \frac{4}{N_{m}N_{n}} \sum_{\mu=0}^{m} \sum_{\nu=0}^{n} f(x_{\mu}, y_{\nu}) K_{m,n}(x - x_{\mu}, y - y_{\nu}).$$

Пусть $M(u)\in\Omega$ (определение $M(u)\in\Omega$ см. в (¹)) и N(v) — функция класса Ω , сопряженная с M(u) в смысле Орлича ((²) или, для справки, (¹)). Обозначим через L^M множество всех измеримых и 2π -периодических по x и по y функций f(x,y), для которых

$$\int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{2\pi} M[|f(x,y)|] dx dy < +\infty.$$

Для каждой функции $f(x,y) \in L^M$ определим норму ||f|| формулой

$$||f|| \doteq ||f||_{\mathcal{M}} = \sup_{\substack{g \ g \ g \ g}} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{2\pi} fg \, dx \, dy.$$

Здесь supremum берется по всем функциям g(x, y), которые удовлетворяют условию

$$\rho(g) \equiv \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{2\pi} N[|g(x, y)|] dx dy \leqslant 1.$$

Обозначим через \widetilde{A}_{xy} класс функций f(x,y), которые абсолютно непрерывны (в смысле $(^2)$) вместе с частными производными первого порядка на $[0,2\pi;0,2\pi]$ и 2π -периодичны по x и по y, а через $\widetilde{A}_{xy}^{(M)}$ — класс функций f(x,y), которые принадлежат классу \widetilde{A}_{xy} и для которых $\frac{\partial^2 f}{\partial x^{\alpha_1} \partial y^{\alpha_2}} \in L^M$ ($\alpha_1 + \alpha_2 = 2$).

Теорема 1. Пусть \overline{M} $(u) \in \Omega$ и $M(u) \in \Omega$. Если метод суммирования (\mathfrak{M}_{τ}) таков, что для любой $f(x,y) \in L^{\overline{M}}$

$$\lim_{(m, n)_{\tau} \to \infty} \|f - \sigma_{m, n}(f)\|_{M} = 0, \tag{3}$$

и если последовательность $\{N_k\}_{k=1}^{\infty}$ удовлетворяет условию

$$\lim_{k \to \infty} \frac{N_k - k}{k} > 0, \tag{4}$$

то для любой $f(x, y) \in \widetilde{A}_{xy}^{(\overline{M})}$

$$\lim_{(m, n)_{\tau} \to \infty} \left\| \frac{\partial^2 f}{\partial x^{\alpha_1} \partial y^{\alpha_2}} - \frac{\partial^2 J_{m, n}(f)}{\partial x^{\alpha_1} \partial y^{\alpha_2}} \right\|_{\mathcal{M}} = 0 \quad (\alpha_1 + \alpha_2 = 2). \tag{5}$$

Теорема 2. Пусть $\overline{M}(u) \in \Omega$. Если метод суммирования (\mathfrak{M}_{τ}) таков, что для любой $f(x,y) \in L^{\overline{M}}$

$$\lim_{(m,n)_{\tau}\to\infty} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{2\pi} |f - \sigma_{m,n}(f)| \, dx \, dy = 0, \tag{6}$$

и если последовательность $\{N_k\}_{k=1}^{\infty}$ удовлетворяет условию (4), то для любой $f(x,y) \in \widetilde{A}_{xy}^{(\overline{M})}$

$$\lim_{(m, n)_{\tau} \to \infty} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \left| \frac{\partial^{2} f}{\partial x^{\alpha_{1}} \partial y^{\alpha_{2}}} - \frac{\partial^{2} J_{m, n}(f)}{\partial x^{\alpha_{1}} \partial y^{\alpha_{2}}} \right| dx dy = 0 \quad (\alpha_{1} + \alpha_{2} = 2).$$
 (7)

Теорема 3. Пусть метод суммирования (М₁) фейеровский и пусть последовательность $\{N_k\}_{k=1}^{\infty}$ удовлетворяет условию (4). Тогда: 1°. Для любой $f(x,y) \in L$ верно (6).

 2° . Для любой $f(x, y) \in \widetilde{A}_{xy}$ верно (7). 3° . Для любой $f(x, y) \in L^{M}$, $M(u) \in \Omega$ верно (3). 4° . Для любой $f(x, y) \in \widetilde{A}_{xy}^{(M)}$, если $M(u) \in \Omega$, верно (5). При этом условие (4) в теоремах 1-3 существенно.

Доказательство приведенных выше теорем основано на следующих

двух утверждениях:

Tеорема 4. Если $f(x, y) \in \widetilde{A}_{xy}^{(M)}$, то существует последовательность тригонометрических полиномов $\{p_{m,n}(f;x,y)\}\ (m,n=0,1,2,...)$ порядка «т по х и порядка «п по у такая, что

$$\lim_{(m, n)_{\tau} \to \infty} \|f - p_{m, n}(f)\|_{M} = 0,$$

$$\lim_{(m, n)_{\tau} \to \infty} n \left\| \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\partial p_{m, n}(f)}{\partial x} \right\|_{M} = 0,$$

$$\lim_{(m, n)_{\tau} \to \infty} m \left\| \frac{\partial f}{\partial y} - \frac{\partial p_{m, n}(f)}{\partial y} \right\|_{M} = 0,$$

$$\lim_{(m, n)_{\tau} \to \infty} \left\| \frac{\partial^{2} f}{\partial x^{\alpha_{1}} \partial y^{\alpha_{2}}} - \frac{\partial^{2} p_{m, n}(f)}{\partial x^{\alpha_{1}} \partial y^{\alpha_{2}}} \right\|_{M} = 0 \quad (\alpha_{1} + \alpha_{2} = 2).$$

 T еорема 5. Если $f(x,y)\in \widetilde{A}_{xy}$, то существует последовательность тригонометрических полиномов $\{p_{m,n}(f; x, y)\}$ (m, n = 0, 1, 2, ...)порядка \leqslant т по x и порядка \leqslant п по y такая, что

$$\lim_{(m, n)_{\tau} \to \infty} mn \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \left| f - p_{m, n}(f) \right| dx dy = 0,$$

$$\lim_{(m, n)_{\tau} \to \infty} n \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \left| \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\partial p_{m, n}(f)}{\partial x} \right| dx dy = 0,$$

$$\lim_{(m, n)_{\tau} \to \infty} m \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \left| \frac{\partial f}{\partial y} - \frac{\partial p_{m, n}(f)}{\partial y} \right| dx dy = 0,$$

$$\lim_{(m, n)_{\tau} \to \infty} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \left| \frac{\partial^{2} f}{\partial x^{\alpha_{1}} \partial y^{\alpha_{2}}} - \frac{\partial^{2} p_{m, n}(f)}{\partial x^{\alpha_{1}} \partial y^{\alpha_{2}}} \right| dx dy = 0,$$

$$\lim_{m, n \to \infty} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \left| \frac{\partial^{2} f}{\partial x^{\alpha_{1}} \partial y^{\alpha_{2}}} - \frac{\partial^{2} p_{m, n}(f)}{\partial x^{\alpha_{1}} \partial y^{\alpha_{2}}} \right| dx dy = 0 \quad (\alpha_{1} + \alpha_{2} = 2).$$

Казанский государственный *университет* им. В. Й. Ульянова-Ленина

Поступило 28 XĬ 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. М. Лозинский, Rec. Math., 14 (56):3 (1944). ² W. Orlicz, Bull. de l'Acad. polonaise, ser. A (1932). ³ В. И. Смирнов, Курс высшей математики, 5, 1947, стр. 237—239.

И. Ш. ПИНСКЕР

К ВОПРОСУ О ПОСТРОЕНИИ ФУНКЦИИ, НАИМЕНЕЕ УКЛОНЯЮЩЕЙСЯ ОТ НУЛЯ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 9 І 1954)

Настоящая работа посвящена прежде всего указанию и обоснованию численного метода построения функции многих переменных, наименее уклоняющейся от нуля.

Рассмотрим множество непрерывных функций $\{\Delta(x)\}$, принимаю-

щих действительные значения в точках компакта G.

О множестве $\{\Delta(x)\}$ будем говорить, что оно является интерполяционным классом размерности n и записывать его в виде $\Omega_n(G)$

или просто Ω_n , если:

1) в множестве M_n , элементами которого $m_n(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ являются совокупности из n различных произвольных точек компакта G, определено непустое подмножество A_n ; если $m_n(x_1, x_2, \ldots, x_n) \in A_n$, то множество H_n , состоящее из точек x_1, x_2, \ldots, x_n , будем называть

невырождающимся множеством;

2) для любого невысетьом, 2) для любого невысетьом, из точек $x_1^0, x_2^0, \ldots, x_n^0$: а) при любых n действительных числах $\Delta_1, \Delta_2, \ldots, \Delta_n$ существует одна и только одна функция $\Delta^0(x)$ класса Ω_n , принимающая эти значения в соответствующих точках множества H_n ; б) при любых $\epsilon > 0$, функции $\Delta^0(x) \in \Omega_n$ и точке $x^0 \in G$ всегда можно найти такое $\tau_1^0 > 0$, для которого из неравенств

$$\rho_{i}^{"}(x^{0}, x') < \gamma_{i}^{0}, \quad \max_{i} \rho(x_{i}^{0}, x_{i}) < \gamma_{i}^{0}, \quad \max_{i} |\Delta^{0}(x_{i}^{0}) - \Delta(x_{i})| < \gamma_{i}^{0},$$

где $x' \in G$, $\Delta(x) \in \Omega_n$, а (x_1, x_2, \dots, x_n) — невырождающееся подмножество компакта G, следует что $|\Delta^0(x^0) - \Delta(x')| < \varepsilon$.

Укажем примеры интерполяционных классов.

Пример 1. Пусть на отрезке [-1, +1] определены непрерывные функции $\varphi_1(x)$, $\varphi_2(x)$, ..., $\varphi_n(x)$, образующие на этом отрезке систему Чебышева (по терминологии С. Н. Бернштейна (1)). Рассмотрим семейство функций вида

$$y = \varphi_0(x) + a_1 \varphi_1(x) + \dots + a_n \varphi_n(x),$$
 (1)

где $\varphi_0(x)$ — непрерывная функция, определенная на отрезке [-1,+1] и a_1,\ldots,a_n — любые действительные числа. Поскольку в плоскости (x,y) через n точек полосы, ограниченной линиями $x=\pm 1$, всегда проходит одна и только одна функция семейства (1), положим $A_n=M_n$. Теперь семейство (1) образует интерполяционный класс.

Пример 2. Рассмотрим на круге π : $\xi^2 + \eta^2 \ll 1$ при любых дей-

ствительных числах a_1 и a_2 семейство функций

$$a_1\xi^2 + a_2(\xi + \eta) + (\xi^2 - \eta^2 - \eta).$$
 (2)

Если считать, что множество A_2 состоит из таких совокупностей $\{(\xi_1,\gamma_1),(\xi_2,\gamma_2)\}$ пар точек круга π , для которых не равен нулю детерминант

$$\begin{vmatrix} (\xi_1)^2 & \xi_1 + \eta_1 \\ (\xi_2)^2 & \xi_2 + \eta_2 \end{vmatrix},$$

то семейство функций (2) образует интерполяционный класс $\Omega_2(\pi)$

размерности 2.

Определение 1. Уклонением функции $\Delta(x)$ от нуля на множестве H назовем величину $\sup |\Delta(x)|$ по всем точкам x, принадлежащим множеству H. Функция $\Delta(x)$ класса Ω_n называется наименее уклоняющейся от нуля на множестве $H \subset G$, если ее уклонение от нуля не превосходит уклонения от нуля любой другой функции класса Ω_n .

Tеорема 1. Среди функций класса $\Omega_n(G)$ существует функция,

наименее уклоняющаяся от нуля на G.

Определение 2. Множество H_l , состоящее из l точек $x_1, x_2, ..., x_l$ компакта G, назовем невырождающимся, если: а) при l > n его любое подмножество из n точек является невырождающимся; б) при l < n множество H_l можно дополнить n-l точками G и получить невырождающееся множество из n точек.

Определение 3. Невырождающееся множество H_{n+1}^0 , состоящее из n+1 точек $(x_0^0,x_1^0,\dots,x_n^0)$ компакта G, образует полный альтернанс для функции $\Delta^0(x)\in\Omega_n$, если это множество точек удовлетворяет одному из двух условий: 1) среди функций класса Ω_n нельзя найти такой функции $\Delta(x)$, для которой уклонение от нуля в каждой из точек множества H_{n+1}^0 меньше соответствующего уклонения функции $\Delta^0(x)$; 2) $\operatorname{sign}\Delta^0(x_i^0)=\operatorname{sign}\Delta^0_i(x_i^0)$ при $i=0,1,\dots,n$, считая при этом, что $\Delta^0_i(x)-$ функция класса Ω_n , имеющая своими нулями точки $x_0^0, x_1^0, \dots, x_{i-1}^0, x_{i+1}^0, \dots, x_n^0$.

Оба определения полного альтернанса эквивалентны. Для примера 1 всякое множество H_{n+1} , состоящее из n+1 точек отрезка [-1,+1], образует полный альтернанс для функции $\Delta(x)$ класса (1), если эта функция принимает чередующиеся по знаку значения в точках мно-

жества H_{n+1} .

Теорема 2. Для невырождающегося множества H_{n+1} , состоящего из n+1 точек G, существует одна и только одна функция $\Delta(x)$ класса Ω_n , наименее уклоняющаяся от нуля на множестве H_{n+1} . Для этой функции множество H_{n+1} образует полный альтернанс, в точках которого функция $\Delta(x)$ принимает равные по модулю значения.

 \tilde{T} е о р е м а 3. Если в невырождающемся множестве $(x_0, x_1, ..., x_{n+1})$, состоящем из n+2 точек компакта G, первые n+1 точек образуют полный альтернанс для функции $\Delta(x)$ класса Ω_n , то одну из этих n+1 точек можно заменить точкой x_{n+1} , сохраняя при

этом полный альтернанс.

Перейдем теперь к численному методу построения функции, наи-

менее уклоняющейся от нуля.

Определение 4. Назовем приближенной (Δ)-последовательностью такую последовательность $\Delta^1(x), \ \Delta^2(x), \dots, \Delta^k(x), \dots$ функций класса Ω_n , которая удовлетворяет следующим условиям: 1) $\Delta^1(x)$ является функцией, наименее уклоняющейся от нуля на некотором невырождающемся множестве $H^1_{n+1}=(x^1_0,x^1_1,\dots,x^1_n)$, состоящем из n+1 точек G, и при этом $\Delta^1(x)$ не обращается в нуль в точках этого множества; 2) $\Delta^k(x)$ — функция, наименее уклоняющаяся от

нуля на множестве $H_{n+1}^k = (x_0^k, x_1^k, \dots, x_n^k)$, считая при этом, что: а) H_{n+1}^k — невырождающееся множество из $n_i^k + 1$ точек компакта G, образующее полный альтернанс для функции $\Delta^{k-1}(x)$; б) $\min_i |\Delta^{k-1}(x_i^k)| + 1$

 $+ c_k \geqslant |\Delta^{k-1}(x_i^{k-1})|;$ в) $\max_i |\Delta^{k-1}(x_i^k)| + c_k \geqslant \max_{x \in G} |\Delta^{k-1}(x)|;$ г) последовательность неотрицательных чисел $c_1, c_2, \ldots, c_k, \ldots$ сходится к нулю

Если числа $c_1, c_2, \ldots, c_k, \ldots$ равны нулю, приближенную (Δ)-по

следовательность будем называть точной.

Для формулировки следующих теорем нам понадобятся множества M_l , элементами которых являются совокупности из l различных точек компакта G. Определим расстояние между элементами $m_l'(x_1', x_2', \ldots, x_l')$ и $m_l''(x_1', x_2', \ldots, x_l'')$ множества M_l как величину $\min \max_i \rho(x_i', x_j'')$ для $i, j = 1, 2, \ldots, l$. Теперь множества M_l становятся метрическими пространствами. Элементы множества M_l , составленные из точек невырождающихся множеств $H_l \subset G$, образуют некоторое подмножество, которое будем обозначать через A_l .

Определение 5. Последовательность $m_{n+1}^1, m_{n+1}^2, \ldots, m_{n+1}^k, \ldots$ элементов множества A_{n+1} , являющихся совокупностями точек соответствующих множеств H_{n+1}^k определения 4, назовем (m)-последова-

тельностью.

Теорема 4. Если A_{n+1} всюду плотно на множестве M_{n+1} и в классе $\Omega_n(G)$ не существует функции, тождественно равной нулю на G, то возможно построение приближенной (Δ)-последовательности.

Множество A_3 второго примера всюду плотно на M_3 (под M_3 мы подразумеваем множество различных совокупностей троек точек круга π), и поэтому класс $\Omega_2(\pi)$ удовлетворяет условиям теоремы.

Теорема 5. Если подпоследовательность $m_{n+1}^{s_1}, m_{n+1}^{s_2}, \dots, m_{n+1}^{s_k}, \dots$ элементов (m)-последовательности сходится к элементу $m_{n+1} \in A_{n+1}$, то соответствующая подпоследовательность $\Delta^{s_1-1}(x), \Delta^{s_2-1}(x), \dots$ $\Delta^{s_k-1}(x), \dots$ элементов приближенной (Δ)-последовательности равномерно сходится к функции, являющейся единственной функцией класса Ω_n , наименее уклоняющейся от нуля на G.

Указанное построение (Δ)-последовательности является численным методом построения функции многих переменных, наименее уклоняющейся от нуля. Это построение и теоремы 4 –5 обобщают на многомерные пространства построение второго алгорифма Е. Я. Ремеза (3) для функций примера 1 или процесс уравнивания максимумов для интерполяционного класса работы (4).

Установим теперь понятие правильного интерполяционного класса, сделав естественные предположения о поведении функций класса $\Omega_n(G)$ на любых подмножествах компакта G. Введем несколько

вспомогательных определений.

Определение 6. Целое число $0 \leqslant r \leqslant n$ назовем рангом множества $H \subset G$, если в H можно найти невырождающееся подмножество, состоящее из r точек, и нельзя найти невырождающееся подмножество из r+1 точек. Если в H существует невырождающееся подмножество из n точек, то будем считать, что ранг H равен n. Ранг G по определению равен n. Точки множества G, в которых все функции класса Ω_n принимают одно и то же значение, назовем стационарными точками. Ранг множества, состоящего из стационарных точек, равен нулю.

Определение 7. Множество $H \subset G$ будем называть независимым,

если оно конечно и его ранг равен числу его точек.

Определение 8. Множество из r точек $(1 \leqslant r \leqslant n+1)$ назовем зависимым в узком смысле, если оно, так же как и его любое подмножество из r-1 точек, имеет ранг r-1. Множество, состоящее из одной стационарной точки, всегда зависимо в узком смысле.

Определение 9. Интерполяционный класс $\Omega_n(G)$ будем называть правильным и обозначать через $\overline{\Omega}_n(G)$ или $\overline{\Omega}_n$, если на любом замкнутом множестве $H \subset G$ ранга r класс $\overline{\Omega}_n$ вырождается в класс $\overline{\Omega}_r(H)$ размерности r. В обоих рассмотренных выше примерах интерполяционные классы являются правильными. Обозначим $\overline{\Omega}_{n-r}^{\Delta}(G/H) = \overline{\Omega}_{n-r}(G)$ правильный интерполяционный класс, состоящий из функций класса $\overline{\Omega}_n(G)$, совпадающих с функцией $\Delta(x)$ в точках множества $H \subset G$ ранга r.

Определение 10. Множество $H \subset G$, состоящее из r+1 точек и зависимое в узком смысле, образует альтернанс для функции $\Delta(x) \in \Omega_n(G)$, если H образует полный альтернанс для $\Delta(x) \in \overline{\Omega}_r(H)$.

Для правильного интерполяционного класса справедливы следую-

щие основные теоремы.

Теорема 6. Если множество $H \subset G$, состоящее из r+1 точек, образует альтернанс для функции $\Delta(x) \in \overline{\Omega}_n(G)$, а множество H' образует альтернанс для той же функции $\Delta(x) \in \overline{\Omega}_{n-r}^{\Delta}(G/H)$, то точки H' можно дополнить частью (часть может оказаться пустой) точек H и получить альтернанс для функции $\Delta(x) \in \overline{\Omega}_n$ (G).

Обозначим через

$$E(H,\Omega_n) = \inf_{\Omega_n} \sup_{H} |\Delta(x)| \quad (x \in H, \Delta(x) \in \Omega_n).$$

Теорема 7. Если для функции $\Delta^0(x) \in \overline{\Omega}_n(G)$ минимальное уклонение от нуля в точках полного альтернанса H'_{n+1} больше, чем величина $\sup E(H_n, \overline{\Omega}_n)$ по всем множествам H_n , состоящим из n различных точек G, то, отправляясь от множества H'_{n+1} , можно построить точную (Δ)-последовательность, которая будет сходиться κ функции, являющейся единственной функцией класса $\overline{\Omega}_n$, наименее уклоняющейся от нуля на G.

Теорема 8. Для того чтобы функция класса $\overline{\Omega}_n(G)$ была функцией, наименее уклоняющейся от нуля, необходимо и достаточно, чтобы она принимала максимальные по модулю значения в точках какого-либо альтернанса.

Интерполяционный класс можно рассматривать как параметрическое семейство функций, т.е. записать его в виде $F(x, a_1, a_2, \ldots, a_n)$ —

функции аргумента x и параметров a_1, a_2, \ldots, a_n .

Поэтому последняя теорема обобщает соответствующую теорему П. Л. Чебышева (2), указавшего необходимые условия, которым удовлетворяет функция, наименее уклоняющаяся от нуля (П. Л. Чебышев предполагал дифференцируемость функции $F(x, a_1, a_2, \ldots, a_n)$ по ее параметрам a_1, a_2, \ldots, a_n). Последняя теорема обобщает также аналогичные результаты Я. Л. Геронимуса (5) и М. И. Морозова (6) для функций одного переменного и результат Е. Я. Ремеза (3) для функции $F(x, a_1, a_2, \ldots, a_n)$, линейной относительно параметров a_1, a_2, \ldots, a_n .

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Н. Бернштейн, Экспериментальные свойства полиномов, М. — Л., 1937. ² П. Л. Чебышев, Соч., 2, М. — Л., 1947. ³ Е. Ремез, Про методи найкращого в разуміниі Чебышева, наближеного представления функций, Киев, АН УССР, 1935. ⁴ Е. П. Новодворский, И. Ш. Пинскер, Усп. матем. наук, 6, 6, 174 (1951). ⁵ Я. Л. Геронимус, О применении методов Чебышева к задаче уравновещивания механизмов, 1948. ⁶ М. И. Морозов, Изв. АН СССР, сер матем., 16, 1 (1952).

В. В. РЫЖКОВ

ОБ ОДНОМ ПРЕОБРАЗОВАНИИ ПАРЫ НАЛОЖИМЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

(Представлено академиком П. С. Александровым 15 XII 1953)

В настоящем сообщении рассматривается некоторое преобразование пары метрически наложимых n-мерных поверхностей евклидова R_N , выполнимое чисто алгебраическим путем; преобразование это, называемое нами квазиподобным, сохраняет порядок метрической наложимости данных поверхностей. Кроме того вводится тесно с ним связанное преобразование, переводящее пары наложимых поверхностей из R_N в пары поверхностей из R_{N+1} , допускающих наложение в группе вращений с фиксированным центром.

п. 1. Пусть в евклидовом R_N заданы два положения ортогонального репера T' и T'' (не исключаются равные, но неконгруентные реперы); с ними естественно связываются два совмещенные пространства R'_N и R'_N , точечное соответствие между которыми устанавливается движением (1-го или 2-го рода), переводящим репер T' в репер T''. Будем определять положение соответственных точек M' и M'' пространств R'_N и R'_N их радиус-векторами $\overrightarrow{OM'} = \mathbf{x}$ и $\overrightarrow{OM''} = \mathbf{y}$, где $O - \Phi$ иксированная точка R_N . Тогда движение L, переводящее R'_N в R'_N , представится как соответствие $\mathbf{x} \to \mathbf{y} = A\mathbf{x} + \mathbf{b}$, где $A - \Phi$

Сопоставим теперь паре точек x, y пару точек $\vec{\xi}$, $\vec{\eta}$

$$\dot{\xi} = k\mathbf{x}, \quad \dot{\eta} = k\mathbf{y}. \tag{1}$$

При постоянном k такое преобразование будет преобразованием подобия; будем полагать, что k может изменяться с изменением пары точек, подвергаемых преобразованию. Пусть Δ — знак приращения, отвечающий переходу от пары точек \mathbf{x} , \mathbf{y} к паре точек $\mathbf{x} + \Delta \mathbf{x}$, $\mathbf{y} + \Delta \mathbf{y}$. Для приращений $\Delta \mathbf{\xi}$ и $\Delta \mathbf{\eta}$ мы получим: $\Delta \mathbf{\xi} = (k + \Delta k) \Delta \mathbf{x} + \Delta k \mathbf{x}$, $\Delta \mathbf{\eta} = (k + \Delta k) \Delta \mathbf{y} + \Delta k \mathbf{y}$. Вычисляем выражение $\Delta \mathbf{\xi}^2 - \Delta \mathbf{\eta}^2$, для которого после некоторых преобразований находим

$$\Delta \dot{\xi}^2 - \Delta \dot{\eta}^2 = k \left(k + \Delta k \right) \left\{ \Delta \mathbf{x}^2 - \Delta \mathbf{y}^2 \right\} + \Delta k \cdot \Delta \left\{ k \left(\mathbf{x}^2 - \mathbf{y}^2 \right) \right\}. \tag{2}$$

При получении соотношения (2) мы не пользуемся еще изометрическим характером соответствия между $R_N^{'}$ и $R_N^{''}$, в силу которого $\Delta \mathbf{x}^2 - \Delta \mathbf{y}^2 = 0$, и, следовательно, (2) переходит в

$$\Delta \vec{\xi}^2 - \Delta \vec{\eta}^2 = \Delta k \cdot \Delta \left\{ k \left(\mathbf{x}^2 - \mathbf{y}^2 \right) \right\}. \tag{3}$$

Если мы потребуем теперь, чтобы изометрическое соответствие $\mathbf{x} \to \mathbf{y}$ преобразовалось в изометрическое же соответствие $\vec{\xi} \to \dot{\vec{\eta}}$, то,

исключая подобное преобразование $\Delta k=0,\ k= ext{const},$ мы должны будем полагать

$$k = \frac{c}{x^2 - y^2}; \quad \vec{\xi} = \frac{cx}{x^2 - y^2}, \quad \vec{\eta} = \frac{cy}{x^2 - y^2}.$$
 (4)

Такое преобразование, определенное всюду, за исключением тех пар точек, где $\mathbf{x}^2-\mathbf{y}^2=0$, мы называем квазиподобным преобразованием. Таким образом, имеет место:

Теорема 1. Единственное преобразование вида $\xi = k\mathbf{x}$, $\eta = k\mathbf{y}$, сохраняющее изометрию преобразуемой пары пространств (также каких-либо равных геометрических образов), есть, кроме подобного, квазиподобное преобразование (4).

Укажем на некоторые свойства квазиподобного преобразования.

Теорема 2. Квазиподобное преобразование обладает свойством взаимности.

Теорема 3. Квазиподобное преобразование пары изометрических пространств представляет для каждого из них в отдельно-

сти преобразование гомологии.

Если теперь применить квазиподобное преобразование к паре метрически наложимых до порядка m (но вообще уже не равных) поверхностей $\mathbf{x} = \mathbf{x}(u_i)$, $\mathbf{y} = \mathbf{y}(u_i)$, i = 1, 2, ..., n,

$$\vec{\xi} = \frac{c\mathbf{x}}{\mathbf{x}^2 - \mathbf{v}^2}, \quad \vec{\eta} = \frac{c\mathbf{y}}{\mathbf{x}^2 - \mathbf{v}^2}, \tag{5}$$

то, учитывая, что требование метрической наложимости порядка m для пары аналитически параметризованных поверхностей означает, что выражение $\Delta \mathbf{x}^2 - \Delta \mathbf{y}^2$ исчезает с точностью до величин порядка 2m+1 относительно du_i , мы из (2) найдем (следующие теоремы носят локальный характер и предполагают аналитичность поверхностей):

Теорема 4. Квазиподобное преобразование переводит пару поверхностей, наложимых до порядка т, в пару поверхностей,

наложимых до того же порядка.

Следует отметить, что теперь квазиподобное преобразование уже не сводится к гомологии, так как движение, совмещающее ${\bf x}$ и ${\bf y}$, меняется с изменением пары точек ${\bf x}$, ${\bf y}$.

п. 2. Приведем некоторые результаты, относящиеся к поведению соответствующих сопряженных направлений на налагающихся поверх-

ностях при квазиподобном преобразовании последних.

Tе оре ма 5. Если некоторые p-направление и q-направление сопряжены на поверхностях \mathbf{x} и \mathbf{y} , допускающих метрическое наложение, то соответствующие направления сопряжены и на квазиподобно преобразованной паре поверхностей.

Теорема 6. Если многообразия и сопряжены с многообразиями v на паре налагающихся поверхностей $\mathbf{x} = \mathbf{x}(u_i; v_h)$, $\mathbf{y} = \mathbf{y}(u_i; v_h)$, то эти многообразия сопряжены и на преобразованных квазиподобно

 $nоверхностях \vec{\xi}, \vec{\eta}.$

26

Некоторые типы ^сопряженных систем, соответствующих на налагающихся поверхностях, инвариантны относительно квазиподобного преобразования. Так, имеет место:

Теорема 7. Пара наложимых поверхностей *

$$\mathbf{x} = \frac{\mathbf{U}_{1}(u_{i}) + \mathbf{V}_{1}(v_{k})}{\varphi(u_{i}) + \psi(v_{k})}, \quad \mathbf{y} = \frac{\mathbf{U}_{2}(u_{i}) + \mathbf{V}_{2}(v_{k})}{\varphi(u_{i}) + \psi(v_{k})},$$

$$i = 1, 2, \dots, p; \quad k = p + 1, \dots, n,$$

с соответствующей на них конической системой переходит при

st Равенство знаменателей в выражениях f x и f y есть следствие наложимости f x и f y.

квазиподобном преобразовании в пару налагающихся поверхностей с соответствующей конической системой.

Могут быть высказаны также утверждения, касающиеся поведения трансформаций Лапласа при квазиподобном преобразовании пары налагающихся поверхностей с соответствующей на них сопряженной сетью; например, справедлива теорема:

8. Если Теорема на паре налагающихся поверхностей $\mathbf{x} = \mathbf{x}(u_1, u_2), \quad \mathbf{y} = \mathbf{y}(u_1, u_2)$ соответствует сопряженная сеть $u_1,\,u_2,\,m$ о трансформации Лапласа X_i и Y_i в сторону линий u_i переходят при квазиподобном преобразовании $X_i,\,Y_i$ в соответствующие трансформации Лапласа для квазиподобно преобразованных поверх-

ностей ξ , η : если $\xi = \frac{c\mathbf{x}}{\mathbf{x}^2 - \mathbf{y}^2}$, $\eta = \frac{c\mathbf{y}}{\mathbf{x}^2 - \mathbf{y}^2}$, то

$$\vec{\Xi}_i = \frac{cX_i}{X_i^2 - Y_i^2}, \quad \vec{H}_i = \frac{cY_i}{X_i^2 - Y_i^2}, \quad i = 1, 2.$$

Во всех рассмотренных случаях исключительными являлись такие пары точек налагающихся поверхностей, для которых ${f x}^2-{f y}^2=0.$ Если бы равенство ${f x}^2-{f y}^2=0$ имело место тождественно, то квазиподобное преобразование такой пары поверхностей стало бы невозможным. Случай этот может быть охарактеризован тем, что наложение поверхностей х и у достигается не в общей группе движений, а в группе вращений с центром O, относительно которого и становится невозможным квазиподобное преобразование. Мы приводим некоторые результаты, касающиеся этого случая.

п. 3. Условимся через $\hat{\mathbf{a}}$ обозначать вектор в R_{N+1} и писать $\hat{\mathbf{a}} =$

 $= \{a, a_{n+1}\}$. Тогда может быть высказана

Теорема 9. Если \mathbf{x} и \mathbf{y} наложимы в R_N до порядка m, то поверхности

$$\vec{\xi} = \left\{ \lambda \mathbf{x}, \frac{c\lambda}{2} - \frac{\lambda}{2c} \left(\mathbf{x}^2 - \mathbf{y}^2 \right) \right\}, \quad \hat{\eta} = \left\{ \lambda \mathbf{y}, \frac{c\lambda}{2} + \frac{\lambda}{2c} \left(\mathbf{x}^2 - \mathbf{y}^2 \right) \right\}$$
(6)

при любой функции $\lambda = \lambda(u_i)$ допускают наложение того же порядка в группе вращений R_{N+1} с центром (0, 0). Доказательство получается путем проверки равенств

$$\vec{\hat{\xi}}^2 = \vec{\hat{\gamma}}^2; \quad \Delta \vec{\hat{\xi}}^2 - \Delta \vec{\hat{\gamma}}^2 = \lambda (\lambda + \Delta \lambda) \{\Delta x^2 - \Delta y^2\}.$$

Указанным путем получаются все пары поверхностей из R_{N+1} , наложимые в группе вращений с заданным центром. Возможно и обратное преобразование:

Теорема 10. Если поверхности $\hat{\xi} = (\xi, \xi_{n+1}), \hat{\eta} = (\eta, \eta_{n+1})$ на-ложимы до порядка т в группе вращений R_{N+1} с центром $(\mathbf{O}, 0),$ то поверхности

$$\mathbf{x} = \frac{\vec{\xi}}{\xi_{n+1} \pm \eta_{n+1}}, \quad \mathbf{y} = \frac{\vec{\eta}}{\xi_{n+1} \pm \eta_{n+1}}$$
 (7)

из R_N допускают метрическое наложение того же порядка.

Пары поверхностей, получаемых при выборе верхнего или нижнего знака, суть, соответственно, квазиподобные преобразования друг

При помощи преобразования теоремы 9 задача о налагающихся парах поверхностей с соответствующей на них конической системой сводится к задаче о парах поверхностей переноса, налагающихся в группе вращений.

Поступило 8 XII 1953



MATEMATUKA

А. И. СКОПИН

p-РАСШИРЕНИЯ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ, СОДЕРЖАЩЕГО V \tilde{I}

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 29 XII 1953)

§ 1. В работе изучаются p-расширения локального поля, содержащего корень p-й степени из единицы при нечетном p. Случай расширений локального поля, не содержащего корня p-й степени из единицы, разобран И. Р. Шафаревичем (1). Основные положения являются

общими для обоих случаев. Приведем эти положения.

Будут употребляться следующие обозначения. Если G— группа, то G^p — ее подгруппа, порожденная p-ми степенями всех элементов группы G. Если H— подгруппа G, то [G,H]— подгруппа G, порожденная всеми коммутаторами вида $goh = ghg^{-1}h^{-1}$, где $g \in G$, $h \in H$. Если G— группа, то $G^{(m)} = (G^{(m-1)})^p [G^{(m-1)}, G^{(m-1)}]$ и $G^{(0)} = G$. Группа называется m-ступенной, если $G^{(m)} = 1$, но $G^{(m-1)} \neq 1$.

Если k — локальное поле, то k_m — композит всех циклических расширений p-й степени поля k_{m-1} и $k_0 = k$. Если k — поле, то k^* — его мультипликативная группа. Поле K называется m-ступенным расширением k, если оно нормально над k и группа K над k m-ступенна.

Пусть k_0 — локальное поле абсолютной степени n_0 . Обозначим труппу k_m над k_0 через G_m . Имеют место следующие факты $\binom{1}{2}$.

1. Группа G_m имеет такое же число образующих, как G_1 , а именно $\nu = n_0 + 1$ в случае, когда k_0 не содержит корня p-й степени из единицы, и $\nu = n_0 + 2$ в случае, когда k_0 содержит такой корень.

2. Поле k_m является m-ступенным расширением k_0 и содержит

любое другое m-ступенное расширение k_0 .

Возьмем свободную группу S с v образующими. На основании вышеизложенного G_m может быть представлена в следующем виде: $G_m = S/H$, где $H \supset S^{(m)}$, ибо $G_m^{(m)} = 1$. Если k_0 не содержит корня p-й степени из единицы, то подсчет индексов (S:H) и $(S:S^{(m)})$ показывает, что $H = S^{(m)}$ (1). В данной работе находится H для случая, когда k_0 содержит корни p^M -й степени из единицы. При этом оказалось (§ 6), что если F—группа с образующими a_1, \ldots, a_v и единственным соотношением

$$(a_1 \circ a_2)(a_3 \circ a_4)...(a_{\nu-1} \circ a_{\nu}) = 1,$$
 (1)

то для $m \leqslant M$ группа G_m представляется в виде $G_m = F/F^{(m)}$. Отсюда

получается основная теорема.

 \check{T} еорема. Если k_0 содержит корни p^M -й степени из единицы, то всякая m-ступенная p-группа при $m \leq M$ тогда и только тогда является группой расширения поля k_0 , когда она имеет v образующих, связанных соотношением (1).

§ 2. Связь свободной группы с фактор-системами. Пусть имеется конечная p-группа G_1 , минимальное число образующих которой равно у. Тогда, если S — свободная группа с у образующими, то $G_1 = S/H_1$. Рассмотрим нормальный делитель $H_2 = H_1^p[H_1, S]$ группы S. Группа $G_2 = S/H_2$ является расширением своего нормального делителя $A = H_1/H_2$ при фактор-группе G_1 и некоторых факторах a_{σ_1, σ_2} ($\sigma_1, \sigma_2 \in G_1$). A — элементарная абелева группа. Пусть X — группа характеров для A. Возьмем $\chi \in X$ с ядром A_χ . Группа $G_\chi = G_2/A_\chi$ является центральным расширением $Z_\chi = A/A_\chi$ при фактор-группе G_1 и факторах $z_{\sigma_1, \sigma_2}^\chi$. Обозначим через $\theta(\chi)$ автоморфизм группы E корней p-й степени из единицы на Z_χ . Тогда $z_{\sigma_1, \sigma_2}^\chi = (\chi(a_{\sigma_1, \sigma_2}))^{\theta(\chi)}$. Обозначим $\chi(a_{\sigma_1, \sigma_2})$ через $z_{\sigma_1, \sigma_2}^\chi$. Группа классов ассоциированных в E фактор-систем обозначим через B.

Теорема 1. Соответствие $\chi \to \varepsilon_{\sigma_{\sigma},\sigma_{\sigma}}^{\chi}$ является изоморфизмом X

на В.

§ 3. Подгруппа фундаментальной группы. В дальнейшем используются некоторые факты из теории поверхностей. Известно,
что ориентируемая поверхность эйлеровой характеристики N имеет
род $h = \frac{2-N}{2}$, и ее фундаментальная группа F имеет 2h образующих a_1, \ldots, a_{2h} , связанных единственным соотношением $(a_1 \circ a_2) \ldots (a_{2h-1} \circ a_{2h}) = 1$. Возьмем подгруппу H группы F индекса i. Можно
построить поверхность, для которой фундаментальная группа изоморфна H (3). При этом эйлерова характеристика увеличится в i раз. Отсюда
получаем теорему:

Teopema 2. Подгруппа индекса і фундаментальной группы c 2h образующими является фундаментальной группой c 2 h_i образую-

щими, где $2h_i = i(2h-2)+2$.

§ 4. Об одном классе p-групп. Составим для конечной p-группы \mathfrak{P} с четным числом образующих a_i ($1 \leqslant i \leqslant 2\mathsf{v}$) убывающий центральный ряд по следующему закону: $\mathfrak{P}_0 = \mathfrak{P}$, $\mathfrak{P}_{i+1} = \mathfrak{P}_i^p \, [\mathfrak{P}_i, \mathfrak{P}]$. Группа $\mathfrak{P}_1 = \mathfrak{P}^p \, [\mathfrak{P}, \mathfrak{P}]$ является группой Фраттини для \mathfrak{P} и будет обозначаться через Φ . Пусть, кроме того, $\Phi_1 = [\Phi, \mathfrak{P}]$.

Теорема 3. Если в $\mathfrak P$ выполняется соотношение $(a_1 \circ a_2) \dots (a_{\nu-1} \circ a_{\nu}) = \varrho \in \Phi_1$, то найдутся другие образующие a_i' $(1 \leqslant i \leqslant 2\nu)$ группы $\mathfrak P$, в которых выполняется соотношение $(a_1' \circ a_2') \dots (a_{2\nu-1} \circ a_{2\nu}') = 1$, т. е. $\mathfrak P$ является гомоморфным образом фундаментальной группы.

§ 5. Второй центральный шаг. Рассмотрим локальное поле k_0 абсолютной степени n_0 , содержащее корень p-й степени из единицы. Построим над определенным в § 1 одноступенным расширением k_1 композит $\overline{k_2}$ всех центральных циклических расширений k_1 степени p. Группа G_1 поля k_1 есть элементарная абелева группа с $\nu = n_0 + 2$ образующими. Группу $\overline{k_2}$ над k_0 обозначим через $\overline{G_2}$. В настоящем параграфе определяется $\overline{G_2}$.

Выберем базис в $k_0^*/(k_0^*)^p$, и пусть $\alpha_1, \ldots, \alpha_s$ — числа, принадлежащие базисным классам. Считаем, что $\alpha_1 = \epsilon$. Образующие автоморфизмы

 k_1 , соответствующие $\sqrt[p]{\alpha_i}$, обозначим через $\overline{a_i}$, а их фиксированные

продолжения в k_2 через a_i .

Пусть S— свободная группа с у образующими, $G_1 = S/H_1$, $H_2 = H_1^p$ [H_1 , S], $G_2 = S/H_2$. Тогда $\overline{G}_2 = G_2/N$, и N лежит в центре G_2 . Задача заключается в нахождении N, т. е. нетривиальных соотношений в центре $A = H_1/H_2$ группы G_2 .

Каждое центральное циклическое расширение $k_1(\stackrel{p}{V}x)$ имеет над k_0

группу G_x , являющуюся центральным расширением группы Z_x порядка p посредством G_1 и факторов z_{σ_1, σ_2}^x . При отображении Z_x на E образы z_{σ_1, σ_2}^x заполняют некоторое подмножество B_x группы B (см. § 2). Обозначим совокупность классов фактор-систем $\varepsilon_{\sigma_1, \sigma_2}$ из B, состоящих из ассоциированных с единичной в поле k_1 , т. е. представимых в виде $\varepsilon_{\sigma_1, \sigma_2} = \frac{y_{\sigma_1}^{\sigma_2} y_{\sigma_2}}{y_{\sigma_1 \sigma_2}}$, где $y_{\sigma} \in k_1$, через B_k . Можно доказать, что $B_k = B_x$.

Фактор-система $\varepsilon_{\sigma_1,\,\sigma_2}^{\mathsf{X}}$, представляющая произвольный класс из B (см. теорему 1), тогда и только тогда принадлежит B_k , когда скрещенное произведение $(k_1,\,\varepsilon_{\sigma_1,\,\sigma_2}^{\mathsf{X}})$ является матричной алгеброй. Чтобы подсчитать инвариант алгебры $(k_1,\,\varepsilon_{\sigma_1,\,\sigma_2}^{\mathsf{X}})$ разложим ее в прямое произведение на основании теоремы $1:(k_1,\,\varepsilon_{\sigma_1,\,\sigma_2}^{\mathsf{X}})=\prod_i (k_1,\,\varepsilon_{\sigma_1,\,\sigma_2}^{\mathsf{X}_i})^{\xi_i}\prod_i (k_1,\,\varepsilon_{\sigma_1,\,\sigma_2}^{\mathsf{X}_j,\,k})^{\xi_{j,k}}$,

если $\chi = \prod_i \chi_i^{\mathbf{\xi}_i} \prod_{j,\,h} \chi_{j,\,h}^{\mathbf{\xi}_{j,\,h}}$, где χ_i и $\chi_{j,\,h}$ — базисные характеры, соответствующие образующим $a_i^{\mathbf{p}}$ и $a_j \circ a_h$ группы A.

Вычисляя, убеждаемся, что алгебра $(k_1,\, \varepsilon^{\chi_i}_{\sigma_1,\,\sigma_2})$ подобна циклической

 $(k_0(\sqrt[p]{\sigma_l}), \varepsilon)$, а алгебра $(k_1, \frac{\chi_{j, h}}{\varepsilon_{\sigma_l, \sigma_2}})$ подобна циклической $(k_0(\sqrt[p]{\alpha_k}), \alpha_j)$. Инвариант алгебры $k_0(u, v)$ с таблицей умножения $v^p = \alpha$, $u^p = \beta$, $u \circ v = \varepsilon$ обозначим символом (α, β) . При помощи этого символа результат подсчета инвариантов можно записать так:

$$(k_1, \, \epsilon_{\sigma_1, |\sigma_2}^{\chi}) = \prod_i (\alpha_i, \, \, \epsilon)^{\xi_i} \prod_{j, \, k} (\alpha_k, \, \alpha_j)^{\xi_{j, \, k}},$$

применяя для инварианта алгебры такое же обозначение, как и для самой алгебры. После этого легко найти N. Пусть $(\alpha_i, \epsilon) = \epsilon^{\mu_i}$, $(\alpha_k, \alpha_j) = \epsilon^{\mu_j, k}$, тогда N оказывается циклической группой с образующим $\prod_i (a_i^p)^{\mu_i} \prod_{j \in I} (a_j \circ a_k)^{\mu_{j,k}}$.

 $\prod_{i} (a_{i}^{p})^{\mu_{i}} \prod_{j,k} (a_{j} \circ a_{k})^{\mu_{j,k}}.$ В k_{0}^{*} можно выбрать базис $\alpha_{1}, \beta_{1}, \ldots, \alpha_{\nu/2}, \beta_{\nu/2}$ по модулю $(k_{0}^{*})^{p}$, удовлетворяющий следующим условиям: $(\alpha_{i}, \beta_{i}) = \varepsilon$, $(\alpha_{i}, \alpha_{j}) = (\alpha_{i}, \beta_{j}) = (\beta_{i}, \beta_{j}) = 1$ при $i \neq j$. При таком выборе базиса соотношение в \overline{G}_{2} принимает наиболее простой вид. Обозначим автоморфизмы \overline{k}_{2} , соответствующие базисным элементам, через a_{i} и b_{i} .

Теорема 4. Если k_0 содержит корень p-й степени из единицы, но не содержит корня p^2 -й степени из единицы, то группа \overline{G}_2 имеет образующие, связанные единственным нетривиальным соотношением:

$$b_1^{\mathbf{p}}(a_1 \circ b_1) \dots (a_{\nu/2} \circ b_{\nu/2}) = 1.$$

Если же ε является p-й степенью в k_0 , то все $\mu_i=0$, и соотноше-

ние принимает совсем простой вид.

Teopema 4'. Если k_0 содержит корень p^2 -й степенииз единицы, то \overline{G}_2 имеет образующие, в которых выполняется единственное нетривиальное соотношение:

$$(a_1 \circ b_1) \dots (a_{\nu/2} \circ b_{\nu/2}) = 1,$$
 (2)

 $m.\ e.\ \overline{G}_2$ является гомоморфным образом фундаментальной группы.

§ 6. Группа поля k_m в случае, когда $V1 \subset k_0$. Пусть k_0 содержит корень p^M -й степени из единицы. Возьмем $m \leqslant M$ и рассмо-

трим последовательность полей $k_0 \subset \overline{k}_2 \subset \overline{k}_m \subset k_m$, $\overline{k}_m = \overline{k}_2(\overline{V\alpha_1}, \overline{V\beta_1}, \dots)$

..., $\sqrt{\alpha_{\nu/2}}$, $\sqrt{\beta_{\nu/2}}$), k_m — максимальное m-ступенное расширение k_0 , определенное в § 1. Группу \overline{k}_m обозначим через \overline{G}_m , группу k_m через $G_m = \mathfrak{P}$. Пусть $\Phi_1 = [\Phi, \mathfrak{P}]$, где $\Phi = \mathfrak{P}^p[\mathfrak{P}, \mathfrak{P}]$ — группа Фраттини \mathfrak{P} . За образующие G_m поля k_m можно выбрать такие автоморфизмы $a_1, b_1, \ldots, a_{\nu/2}, b_{\nu/2}$, которые продолжают образующие поля \overline{k}_2 , связанные соотношением (2). Нетрудно видеть, что эти образующие можно выбрать так, чтобы автоморфизм $(a_1 \circ b_1) \ldots (a_{\nu/2} \circ b_{\nu/2})$ не изменял элементов из \overline{k}_m . Далее можно доказать, что подполе \overline{k}_m поля k_m принадлежит Φ_1 , т. е. в \mathfrak{P} выполняется соотношение $(a_1 \circ b_1) \ldots (a_{\nu/2} \circ b_{\nu/2}) = \Phi \in \Phi_1$. Применяя теорему 6, получаем, что \mathfrak{P} является гомоморфным образом фундаментальной группы F с ν образующими, τ . е. $\mathfrak{P} = F/H$. Вследствие тривиального равенства $\mathfrak{P}^{(m)} = 1$ получаем $H \supset F^{(m)}$.

Теорема 5. $\mathfrak{P} = F/F^{(m)}$.

Достаточно доказать равенство индексов $(F:H)=(F:F^{(m)})$. Допустим, что доказываемое утверждение справедливо для m-1, т. е. $(k_{m-1}:k_0)=(F:F^{(m-1)})$. Тогда $(k_m:k_{m-1})=p^{n_0\cdot(k_{m-1}:k_0)+2}$, так как абсолютная степень k_{m-1} равна $n_0\cdot(k_{m-1}:k_0)$. Затем, число образующих $F^{(m-1)}$ по теореме 5 равно $(F:F^{(m-1)})(v-2)+2=(F:F^{(m-1)})n_0+2$. Таким образом, справедливы равенства

$$(F:H) = (k_m:k_0) = (k_m:k_{m-1})(k_{m-1}:k_0) = p^{n_0(k_{m-1}:k_0)+2}(k_{m-1}:k_0),$$

$$(F:F^{(m)}) = (F:F^{(m-1)})(F^{(m-1)}:F^{(m)}) = (F:F^{(m-1)})p^{(F:F^{(m-1)})n_0+2}.$$

Правые части этих равенств совпадают в силу индукционного предположения, и теорема доказана.

Поступило 28 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Р. Шафаревич, Матем. сборн., **20** (62): 2 (1947). ² С. Сће v alle y, J. Fac. Sci. Imp. Univ. Tokyo, 9 (1933). ³ Г. Зейферт, В. Трельфалль, Топология, 1938.

ГИДРАВЛИКА

А. Л. ХЕЙН

ПРИМЕНЕНИЕ ОПЕРАЦИОННОГО ИСЧИСЛЕНИЯ К ТЕОРИИ НЕУСТАНОВИВШЕГОСЯ ПРИТОКА ЖИДКОСТИ И ГАЗА К НЕСОВЕРШЕННЫМ СКВАЖИНАМ

(Представлено академиком А. И. Некрасовым 30 XII 1953)

Как известно, дифференциальное уравнение для потенциала массовой скорости флюида Ф

$$a\nabla^2\Phi = \frac{\partial\Phi}{\partial t} \tag{1}$$

охватывает случай фильтрации жидкости и газа, если для исследования неустановившейся фильтрации газа пользоваться линеаризованным И. А. Чарным (1) уравнением Лейбензона. При этом при фильтрации жидкости потенциалу Φ отвечает плотность жидкости ρ и коэффициенту a — коэффициент пьезопроводности κ , а при фильтрации газа Φ отвечает функция Лейбензона e и коэффициенту e — коэффициент $\kappa = k\alpha/m\mu$, где $\kappa = k$ — проницаемость, $\kappa = k$ — пористость, $\kappa = k$ — вязкость газа и $\kappa = k$ — постоянная, определяемая значениями давления на границах интервала линеаризации уравнения (1).

Пользуясь для интегрирования уравнения (1) методами операционного исчисления и методом собственных функций, можно показать, что при неустановившемся и линейном притоке жидкости или газа к скважине с произвольным характером гидродинамического несовершенства, но с меридионально-симметричной конструкцией забоя * изображение $\Phi_{\lambda}(r, z, \alpha, \lambda)$ функции $\Phi(r, z, \alpha, t)$ в однородном цилиндрическом пласте с непроницаемой кровлей и подошвой (при условии постоянства Φ по пласту в начальный момент времени t=0) описывается выражением:

$$\Phi_{\lambda}(r,z,\alpha,\lambda) = \frac{1}{2} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_{n,m} \Phi_{\lambda,n,m}(r) \cos \frac{m\pi}{h} z \cos n\alpha =$$

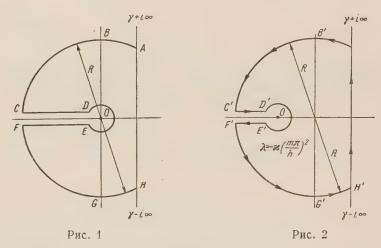
$$= \frac{1}{2} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_{n,m} \left\{ A_{n,m} I_n \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^2 + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r + B_{n,m} K_n \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^2 + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r + \frac{\lambda}{a} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_{n,m} \left\{ A_{n,m} I_n \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^2 + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r + \frac{\lambda}{a} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_{n,m} \left\{ A_{n,m} I_n \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^2 + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r + \frac{\lambda}{a} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_{n,m} \left\{ A_{n,m} I_n \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^2 + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r + \frac{\lambda}{a} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_{n,m} \left\{ A_{n,m} I_n \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^2 + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r + \frac{\lambda}{a} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_{n,m} \left\{ A_{n,m} I_n \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^2 + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r + \frac{\lambda}{a} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_{n,m} \left\{ A_{n,m} I_n \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^2 + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r + \frac{\lambda}{a} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_{n,m} \left\{ A_{n,m} I_n \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^2 + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r + \frac{\lambda}{a} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_{n,m} \left\{ A_{n,m} I_n \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^2 + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r + \frac{\lambda}{a} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_{n,m} \left\{ A_{n,m} I_n \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^2 + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r + \frac{\lambda}{a} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_{n,m} \left\{ A_{n,m} I_n \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^2 + \frac{\lambda}{a} \right] \right\} \right\} \right\} \right\}$$

Здесь $\varepsilon_{0,0}=\frac{1}{2}$; $\varepsilon_{0,m}=\varepsilon_{0,n}=1$; $\varepsilon_{n,m}=2$; $\delta_{0,0}=4$; $\delta_{n,m}=0$, если $n\neq 0$ или $m\neq 0$, и, по определению,

$$\Phi_{\lambda,n,m}(r) = \frac{2}{\pi h} \int_{0}^{\infty} e^{-\lambda t} dt \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{h} \Phi(r,z,\alpha,t) \cos \frac{m\pi}{h} z \cos n\alpha dz d\alpha; \qquad (3)$$

^{*}Поверхность, по которой скважина дренирует пласт, называется меридиональносимметричной, если хотя бы одна из плоскостей, проходящих через ось скважины, делит эту поверхность на две симметричные этой плоскости части.

 r,z,α — цилиндрические координаты произвольной точки в пласте при условии, что ось z совмещена с осью скважины (начало координат на подошве пласта), а начальная плоскость отсчета угла α является плоскостью меридиональной симметрии забоя скважины; h — мощность пласта; λ — комплексная переменная; I_n и K_n — цилиндрические функции от мнимого аргумента первого и второго рода n-го порядка; $A_{n,m}$ и $B_{n,m}$ — определяемые граничными условиями постоянные коэффициенты.



При дренировании скважиной бесконечного пласта из условия конечности потенциала Φ на бесконечности следует, что $A_{n,m}=0$, и (2) принимает вид:

$$\Phi_{\lambda}(r, z, \alpha, \lambda) = \frac{1}{2} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_{n,m} \Phi_{\lambda,n,m}(r) \cos \frac{m\pi}{h} z \cos n\alpha =$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_{n,m} \left\{ B_{n,m} K_n \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^2 + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r + \delta_{n,m} \frac{\Phi_{H}}{\lambda} \right\} \cos \frac{m\pi}{h} z \cos n\alpha. \quad (4)$$

Выражение (4) используем для исследования неустановившегося притока жидкости и газа к скважинам с меридионально-симметричной конструкцией забоя, дренирующих бесконечный пласт при условии постоянства потенциала Φ на забое скважины.

По условиям задачи:

$$\Phi(r, z, \alpha, 0) = \Phi_{\rm H} = {\rm const}$$
 при $t = 0;$ (5)

$$\Phi(r_c, z, \alpha, t) = \Phi_c(z, \alpha)$$
 при $r = r_c$ и $t > 0;$ (6)

$$\frac{\partial \Phi}{\partial z} = 0$$
 при $z = 0$ и $z = h$, $t > 0$. (7)

Исходя из (3) и (4), в соответствии с граничным условием (6), находим коэффициенты $B_{n,m}$. Подставляя их в (4), получим следующее выражение для изображения потенциала Φ :

$$\Phi_{\lambda}(r,z,\alpha,\lambda) = \frac{1}{2} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\gamma_{n,m}^{c} - \delta_{n,m} \Phi_{n} \right] \frac{K_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r}{\lambda K_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}} + \frac{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}}{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}} + \frac{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}}{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}} + \frac{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}}{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}} + \frac{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}}{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}} + \frac{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}}{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}} + \frac{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}}{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}} + \frac{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}}{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}} + \frac{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}}{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}} + \frac{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}}{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}} + \frac{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}}{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}} + \frac{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}}{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}} + \frac{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}}{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}} + \frac{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}} + \frac{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}} + \frac{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}} + \frac{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}} + \frac{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}} + \frac{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}} + \frac{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}} + \frac{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} + \frac{\lambda}{a} \right]^{1/2} r_{c}} + \frac{\kappa_{n} \left[\left(\frac{m\pi}{h} \right)^{2} +$$

$$+\delta_{n,m}\frac{\Phi_{\rm H}}{\lambda}$$
 $\cos\frac{m\pi}{h}z\cos n\alpha$, (8)

$$\eta_{n,m}^{c} = \frac{2}{\pi h} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{h} \Phi(r, z, \alpha)_{r=r_{c}} \cos \frac{m\pi}{h} z \cos n\alpha \, dz \, d\alpha. \tag{9}$$

Коэффициенты $\eta_{n,m}^{\rm c}$ выражают преобразованные граничные условия задачи. Оригинал выражения (7) находим по теореме обращения. Интегрирование в плоскости комплексной переменной проводим по контуру, изображенному на рис. 1 и 2, поскольку подинтегральная функция имеет точки разветвления:

$$\lambda = -a\left(\frac{m\pi}{h}\right)^2$$
 при $m \neq 0$; $\lambda = 0$ при $m = 0$.

Проведя контурное интегрирование, получим следующее выраженное в общем виде решение задачи:

$$\begin{split} &\Phi\left(r,\,z,\,\alpha,\,t\right) = \Phi_{\mathrm{H}} + \left[\varepsilon_{n,m}\eta_{n,m}^{\mathrm{c}} - \delta_{n,m}\Phi_{\mathrm{H}}\right] \times \\ &\times \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \left\{\frac{2}{\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{e^{-au^{2}t} \left[J_{n}\left(ur\right)Y_{n}\left(ur_{\mathrm{c}}\right) - J_{n}\left(ur_{\mathrm{c}}\right)Y_{n}\left(ur\right)\right]u\,du}{\left[u^{2} + \left(\frac{m\pi}{h}\right)^{2}\right] \left[J_{n}^{2}\left(ur_{\mathrm{c}}\right) + Y_{n}^{2}\left(ur_{\mathrm{c}}\right)\right]} + f_{n,m}\right\} \times \end{split}$$

 $\times \cos \frac{m\pi}{h} z \cos n \alpha$, (10)

где $\varepsilon_{0,0}={}^{1}/_{4};$ $\varepsilon_{n,0}=\varepsilon_{m,0}={}^{1}/_{2};$ $\varepsilon_{n,m}=1;$ $\delta_{0,0}=1;$ $\delta_{n,m}=0,$ если $n\neq 0$ или $m \neq 0$; $f_{n,0} = 1$; $f_{n,m} = K_n \left(\frac{m\pi}{h}r\right) / K_n \left(\frac{m\pi}{h}r_c\right)$.

Из уравнения (10) в качестве частного случая вытекает формула для распределения потенциала Ф в бесконечном пласте, дренируемом скважиной, совершенной по характеру и степени вскрытия пласта.

Ввиду равномерного распределения Ф на забое такой скважины все коэффициенты $\eta_{n,m}^{c}$, для которых $n \neq 0$ или $m \neq 0$, согласно (9)

Так как $\eta_{0,0}^{\mathbf{c}} = 4\Phi_{\mathbf{c}}$, то формула (10) принимает вид:

$$\Phi = \Phi_{\rm H} + \left[\Phi_{\rm c} - \Phi_{\rm H}\right] \left[\frac{2}{\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{e^{-au^2t} \left[J_0\left(ur\right) Y_0\left(ur_{\rm c}\right) - J_0\left(ur_{\rm c}\right) Y_0\left(ur\right)\right] du}{J_0^2\left(ur_{\rm c}\right) + Y_0^2\left(ur_{\rm c}\right)} \frac{du}{u} + 1\right]. \tag{11}$$

При фильтрации газа (1)

$$\Phi = P = \bar{\alpha} \rho_{\rm H} e^{-p_{\rm H}/\bar{\alpha}} (e^{p/\bar{\alpha}} - 1), \tag{12}$$

где $\overline{\alpha} = \frac{p_{\rm H} - p_{\rm C}}{\ln (p_{\rm H}/p_{\rm C})}$.

Заменяя в (11) α на \varkappa и подставляя вместо Φ , Φ_{c} и Φ_{H} вытекающие для них из (12) выражения, получим после простых преобразований:

$$p(r) = p_{H} + \overline{\alpha} \ln \left\{ 1 + \left[e^{\frac{p_{H} - p_{C}}{\alpha}} - 1 \right] \times \left[\frac{2}{\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{e^{-\overline{\varkappa} u^{2}t} \left[J_{0}(ur) Y_{0}(ur_{C}) - J_{0}(ur_{C}) Y_{0}(ur) \right]}{J_{0}^{2}(ur_{C}) + Y_{0}^{2}(ur_{C})} \frac{du}{u} + 1 \right] \right\}.$$
 (13)

Формула (13) описывает распределение давления газа в бесконечном пласте, дренируемом совершенной скважиной при условии $p_{\rm c}={\rm const.}$

Для жидкости, подчиняющейся закону Гука,

$$\Phi = \rho = \rho_0 + \rho_0 \frac{p - p_0}{K_{xx}} \,, \tag{14}$$

тде $K_{\text{ж}}$ — модуль упругости жидкости.

Заменяя в (11) a на \varkappa и подставляя вместо Φ , Φ_c и Φ_H вытекающие для них из (14) выражения, получим:

$$p(r) = p_{\rm H} +$$

$$+ \left[p_{\rm c} - p_{\rm H}\right] \left[\frac{2}{\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{e^{-\varkappa u^{2}t} \left[J_{0}\left(ur\right)Y_{0}\left(ur_{\rm c}\right) - J_{0}\left(ur_{\rm c}\right)Y_{0}\left(ur\right)\right] du}{J_{0}^{2}\left(ur_{\rm c}\right) + Y_{0}^{2}\left(ur_{\rm c}\right)} + 1\right]. \tag{15}$$

Формула (15) дает распределение давления жидкости в бесконечном пласте, дренируемом совершенной скважиной при условии

 $p_{\rm c} = {\rm const.}$

Формулы (14) и (15) могут быть использованы для определения параметров пласта по данным наблюдения за ходом изменения давления на забое реагирующих скважин при пуске совершенной возмущающей скважины.

Всесоюзный нефтегазовый научно-исследовательский институт Поступило 28 X 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. А. Чарный, Изв. АН СССР, ОТН, № 6 (1951).

Доклады Академин Наук СССР 1954. Том XCV, № 1

АСТРОНОМИЯ

д. А. РОЖКОВСКИЙ

О ПОЛЯРИЗАЦИИ СВЕТА В ТУМАННОСТЯХ М20 и М8

(Представлено академиком В. Г. Фесенковым 11 І 1954)

Весной и летом 1953 г. нами было предпринято систематическое фотографирование различных диффузных газово-пылевых туманностей для обнаружения в их излучении явления поляризации. Снимки были получены при помощи менискового телескопа ($D=500\,$ мм, D/F=1:2,4) на пластинках Isopan SS без фильтра.

Употребляемый при фотографировании поляроид, представляющий поливиниловую пленку, заклеенную между двумя плоско-параллельными стеклами, вставлялся в сходящийся пучок лучей непосредственно перед коррекционной пластиной. Качество изображений при таком расположении поляроида сохранялось вполне удовлетворительным почти по всей

площади пластинки.

В процессе работы была исследована поляризующая способность самой оптики менискового телескопа. Для этой цели использовался селеновый фотоэлемент, светочувствительный слой которого располагался в фокальной плоскости телескопа. Измерялась яркость изображения полной Луны, а также матового рассеивающего экрана при различных углах поворота поляроида. Позиционный угол отечитывался с точностью до 1°. Серия подобных измерений показала, что поляризация света, вызываемая самой оптикой менискового телескопа, составляет доли процента. Таким образом, ею можно было пренебречь в наших фотографических определениях.

Для определения позиционного угла α и степени поляризации p излучения туманностей применялся метод, предложенный В. Г. Фесенковым (1). Этот метод дает обе эти величины по трем снимкам объекта, сделанным при позиционных углах поляроида: P, P+60, $P+120^\circ$, где P— начальный позиционный угол. Искомые величины получаются из соотношений

$$tg 2\alpha = \sqrt{3} \frac{I_2 - I_3}{2I_1 - I_2 - I_3}; \qquad p = \frac{2\sqrt{I_1(I_1 - I_2) + I_2(I_2 - I_3) + I_3(I_3 - I_1)}}{I_1 + I_2 + I_3}, (1)$$

где I_1 , I_2 , I_3 — относительные яркости исследуемого места туманности, соответствующие трем положениям поляроида. Нахождение α и p производилось быстро и достаточно точно графическим способом, основанным на формулах (1) и некоторых дополнительных соотношениях.

Наблюдаемая в газово-пылевых туманностях частичная поляризация света обычно очень мала, а поэтому особенное внимание было обращено на учет атмосферного ослабления света и свечения ночного неба, вызывающего общий фон негативов. Для учета величины атмосферного ослабления были поставлены параллельные определения коэффициента прозрачности по снимкам звезд. Для этой же цели выгодно было производить повороты поляроида в различном порядке, так чтобы в течение нескольких ночей каждому снимку соответствовало одно и то же общее для всех снимков среднее зенитное расстояние. Не ограничиваясь этим, мы добавили к трем основным снимкам каждой серии еще четвертый

дополнительный. Это давало возможность учитывать прозрачность атмосферы по двум снимкам с одинаковым углом поворота поляроида, один из которых соответствовал наибольшему, а другой наименьшему зенитным расстояниям. Для определения коэффициента прозрачности достаточно было найти яркости большого количества одних и тех же точек туманностей на обоих снимках. Определенный таким путем средний коэффициент прозрачности атмосферы оказался равным 0,85, что соответствовало средней визуальной прозрачности атмосферы в условиях обсерватории и согласуется со спектральным пропусканием поляроида, отрезающим коротковолновую часть спектра, начиная с 4000 Å.

В настоящем сообщении мы изложим предварительные результаты исследования поляризации света в двух туманностях М20 и М8 в Стрельце. Было получено 5 серий снимков, состоящих из четырех негативов каждая. К сожалению, три из них оказались непригодными вследствие весьма неоднородной общей вуали. Выбор именно этих туманностей диктовался прежде всего их исключительной яркостью, что позволяло ограничиваться выдержками порядка 20—25 мин. Более продолжительные экспозиции приводили к передержкам центральных частей туманностей и были неудобны вследствие низкого положения объектов над горизонтом. С другой стороны, фон неба при таких экспозициях попадал на область недодержек характеристических кривых, что создавало неуверенность его определения.

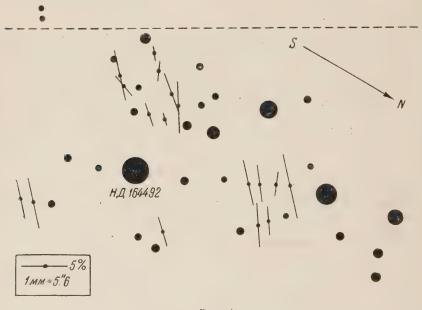


Рис. 1

Измерение пластинок было произведено на микрофотометре МФ-2. Обработка выполнена в двух вариантах: а) вуаль неэкспонированных мест пластинок не учитывалась и яркости определялись по отсчетам гальванометра; б) вуаль учитывалась и яркости определялись по плотностям изображений относительно плотности вуали. В обоих случаях яркость фона неба учитывалась.

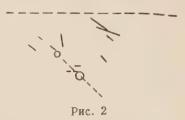
Подобным способом были обработаны все 5 серий снимков туманности M20 («Трифид»), в которой было выбрано 17 точек равномерной яркости. В процессе обработки выяснились систематические различия результатов, соответствующих двум указанным вариантам. Однако они оказались в общем малыми и не изменили существенно наблюдаемого характера поляризации.

На рис. 1 дано расположение всех 17 точек туманности M20 относительно окрестных звезд. Черточками указано направление плоскости колебаний и величина степени поляризации, выраженная в процентах. Пунктирная прямая параллельна галактическому экватору в этой области неба.

Как следует из рисунка, в тумнности, повидимому, отсутствует связанная с возбуждающей звездой (HD 164492) радиально-симметрическая поляризация, обычно наблюдаемая в ярких пылевых туманностях, освещаемых одиночной звездой. Плоскости колебаний поляризованного света во всех исследованных точках ориентированы довольно однообразно, а степень поляризации в среднем составляет 5%. Наблюдаемая ориенти-

ровка плоскостей колебаний вряд ли может быть объяснена присутствием в туманности наряду с положительной также и отрицательной поляризации. Последняя наблюдается в туманности чрезвычайно редко, если только она вообще там существует (2).

На рис. 2 помещена та же область неба; здесь аналогичные черточки характеризуют поляризацию излучения звезд, исследованную Хильтнером (3). Маленьким кружком



показано положение и приблизительные размеры исследованной нами части туманности М20. При сравнении обоих рисунков надо иметь в виду, что результаты Хильтнера основаны на фотоэлектрических определениях, т. е. гораздо более точных, чем примененный нами обычный метод фотографической фотометрии. Анализ наших наблюдений показывает, что наибольшие средние ошибки в определении р и а в подавляющем большинстве случаев меньше 2% и 20°, но все же они велики, так что результат носит скорее качественный характер. Тем не менее аналогия между обоими рисунками все же может быть отмечена как в смысле общей ориентировки плоскостей, так и в смысле степени поляризации. Такая же аналогия наблюдается и в характере поляризации в туманности М8 «Лагуна». Здесь результат был получен по 34 точкам туманности, для чего использовалось 3 серии негативов. Среднее значение р и а для всей туманности изображено на рис. 2 в виде пунктирной черточки; приблизительные размеры области указаны кружком большего размера. Горизонтальная пунктирная черта — галактический экватор.

Если обнаруженное явление представляет эффект, аналогичный поляризации звездного излучения, то отсюда вытекают по крайней мере два

вывода:

1. Наблюдаемая поляризация излучения звезд действительно зависит от свойств межзвездной среды, так как она в равной мере проявляется и

в туманностях.

2. Яркие диффузные туманности могут быть объектами для исследования межзвездной поляризации света. В этом отношении они (как и звезды в скоплениях) представляют то преимущество по сравнению с одиночными звездами, что исследуемое излучение приходит из одних и тех же точек межзвездного пространства. Это позволяет изучить возможные флуктуации поляризующих свойств межзвездной среды в данном направлении и на данном расстоянии. Однако для этой цели необходима более точная наблюдательная методика.

Астрофизический институт Академии наук Каз.ССР Поступило 4 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Г. Фесенков, Астр. журн., **12**, 309 (1935). ² Zs. f. Ap., **29**, **1** (1951). * W. A, Hilther., Ap. J., **114**, 2 (1951).

and the second second second second second second

ФИЗИКА

М. Я. АЗБЕЛЬ и М. И. КАГАНОВ

К ТЕОРИИ АНОМАЛЬНОГО СКИН-ЭФФЕКТА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

(Представлено академиком Л. Д. Ландау 21 XII 1953)

1. В настоящем сообщении рассматривается отражение плоской монохроматической волны частоты ω от поверхности металла, помещенного в постоянное магнитное поле H_0 . Магнитное поле перпендикулярно поверхности металла, направление распространения электромагнитной волны параллельно магнитному полю.

Поведение электронов проводимости описывается при помощи функции распределения f, которая удовлетворяет известному кинетическому уравнению (1):

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{v} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \mathbf{F} = -\frac{f - f_0}{\tau}.$$
 (1)

Здесь F — сила, действующая на электрон, в нашем случае

$$\mathbf{F} = e\left(\mathbf{E} + \frac{1}{c}\left[\mathbf{v}, \mathbf{H}\right] + \frac{1}{c}\left[\mathbf{v}, \mathbf{H}_{0}\right]\right); \tag{2}$$

 ${f E}, {f H}$ — переменные составляющие электромагнитного поля в металле; f_0 — фермиевская функция распределения; ${f v}$ — скорость электрона, в общем случае

 $\mathbf{v} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{p}}, \tag{3}$

где ϵ и p — энергия и квазиимпульс электрона; τ — время релаксации. Плотность тока проводимости при этом равна

$$\mathbf{j} = \frac{2e}{(2\pi\hbar)^3} \int \mathbf{v}(\mathbf{p}) f(t; \mathbf{r}, \mathbf{p}) d\tau_{\mathbf{p}}$$
 (4)

 $(d au_{\mathbf{p}} = dp_x dp_y dp_z)$, интегрирование ведется по всему **p**-пространству). Наличие магнитного поля ограничивает применимость кинетического уравнения (1) той областью температур и магнитных полей, где

$$\hbar\omega_L \ll kT \quad \left(\omega_L = \frac{eH_0}{mc}\right).$$

Мы будем предполагать, что это условие всегда выполнено.

2. В работе (1) и в ряде других работ (2, 3), используя решения уравнения (1) при $H_0=0$, построена теория частотной зависимости поверхностного импеданса металлов в предположении, что

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}. (5)$$

Иегко видеть, что упомянутая теория не нуждается в подобном упрощающем предположении, а формулы, полученные в (1) для $Z=\frac{4\pi}{c}\frac{E(0)}{H(0)}$, справедливы при произвольном изотропном законе дисперсии $\varepsilon=\varepsilon(p)$.

41

Результаты работы (1) удается, кроме того, обобщить на случай анизотропии эффективных масс. Считая, что

$$\varepsilon = \frac{p_x^2}{2m_x} + \frac{p_y^2}{2m_y} + \frac{p_z^2}{2m_z},\tag{6}$$

можно найти

$$Z_{j} = \frac{8}{9} \left(\sqrt{3} \pi \omega^{2} \frac{l_{z}}{\sigma_{j}} \right)^{1/s} \left(1 + \sqrt{3} i \right) *.$$
 (7)

Здесь j=x,y и предположено, что электрическое поле направлено вдоль оси j (ось z перпендикулярна поверхности металла);

$$\frac{\sigma_j}{l_z} = \frac{e^2 \, n^{9/3}}{(3\pi^2)^{1/3}} \frac{m_z}{m_j} \sqrt{6 \frac{m_x m_y}{m_z^2}}.$$
 (8)

Выражение (7) справедливо для предельного случая больших по сравнению со скиновой глубиной проникновения длин свободного пробега и зеркального отражения электронов от границы металла.

3. Вернемся к решению поставленной задачи. Введем в рассмотрение отклонение функции распределения f_1 от ее равновесного значения

$$f_1 = f - f_0.$$

Линеаризуя кинетическое уравнение (3), получим, считая закон дисперсии изотропным:

$$\frac{1+i\omega\tau}{\tau v}f_1 + n_z \frac{\partial f_1}{\partial z} + \frac{1}{r} \left(n_x \frac{\partial f_1}{\partial n_y} - n_y \frac{\partial f_1}{\partial n_x} \right) = \frac{e}{v} \frac{\partial f_0}{\partial p} (n_x E_x + n_y E_y). \tag{9}$$

Здесь $r = pc / eH_0$, а \mathbf{n} — единичный вектор в направлении $\mathbf{p} (\mathbf{n} = \mathbf{p}/p)$. Решение уравнения (9) ищем в виде

$$f_1 = n_x C_1(z) + n_y C_2(z). (10)$$

Обозначив $C_{\pm} = C_1 \pm i C_2$, $E_{\pm} = E_x \pm i E_y$, из (9) получаем

$$\frac{\partial C_{\pm}}{\partial z} + \frac{1 + i (\omega \mp \Omega) \tau}{\tau v_z} C_{\pm} = \frac{e}{v_z} \frac{\partial f_0}{\partial p} E_{\pm}, \tag{11}$$

где $\Omega = - veH_0/pc$ (при v = p/m $\Omega = \omega_L$).

Решение уравнения (11) с обычными граничными условиями (1, 4) после подстановки в выражение для плотности тока (4) дает

$$j_{\pm} = \frac{2\pi e^2 p^2}{(2\pi\hbar)^3} \left\{ q \int_{-\infty}^{\infty} K_{\pm} \left(\frac{z-t}{e} \right) E_{\pm} (t) dt + (1-q) \int_{0}^{\infty} K_{\pm} \left(\frac{z-t}{e} \right) E_{\pm} (t) dt \right\}. \tag{12}$$

Здесь

$$K_{\pm}(u) = \int_{0}^{\pi/2} \frac{\sin^{3}\theta}{\cos\theta} e^{-\frac{A+i(\omega\pm\Omega)\tau}{\cos\theta}|u|} d\theta.$$
 (13)

Параметр q указывает на характер отражения электронов на границе металла; q=1 соответствует зеркальному отражению, q=0 диффуз-

ному рассеянию (1, 4). Все величины берутся при $p = (3\pi^2)^{1/3} n^{1/3} 2\pi \hbar$. Полученная связь между электрическим полем и током совпадает с аналогичным выражением теории аномального скин-эффекта в отсут-

$$Z_{x} = \frac{4\pi}{c} \frac{E_{x}(0)}{H_{y}(0)}; \qquad Z_{y} = -\frac{4\pi}{c} \frac{E_{y}(0)}{H_{x}(0)}.$$

ствие магнитного поля (см. формулу (14) из (1)) с точностю до сдвига частоты ω на величину $\mp\Omega$. Это позволяет воспользоваться результатами цитированной работы:

$$Z_{\pm} = \frac{8i\omega l}{c^2} \frac{1}{1 + i(\omega + \Omega)\tau} \int_{0}^{\infty} \frac{dt}{t^2 + \xi_{\pm} K(t)};$$

$$Z_{\pm} = \frac{4\pi}{c} \frac{E_x(0) \pm iE_y(0)}{H_y(0) \mp iH_x(0)};$$
(14)

$$\xi_{\pm} = \frac{\frac{3}{2}i \frac{t^2}{\delta^2}}{\frac{11+i(\omega \mp \Omega)\tau]^3}; \qquad K(t) = \frac{2}{t^3} \{(1+t^2) \arctan tg t - t\}.$$

Мы ограничились случаем зеркального отражения электронов от поверхности металла (q=1) как более легким; из (1) и из дальнейшего ясно, что диффузное рассеяние существенно не изменяет значения поверхностного импеданса.

Когда $|\xi_{\pm}| \ll 1$, т. е. когда

$$\frac{3}{2} \frac{l^2}{\delta^2} \ll [1 + (\omega + \Omega)^2 \tau^2]^{s/2},$$
 (15)

можно показать, что первое приближение получается при замене функции K(t) ее значением в нуле $(K(0)={}^4/_3)$. Вычисляя получающийся элементарный интеграл, находим

$$Z_{\pm}^{RA} = \sqrt{\frac{2\pi\omega}{c^2\sigma}} \left\{ \sqrt{V(\omega + \Omega)^2 \tau^2 + 1 - (\omega + \Omega)\tau} + i \sqrt{V(\omega + \Omega)^2 \tau^2 + 1 + (\omega + \Omega)\tau} \right\}.$$
(16)

(Мы обозначили найденное выражение $Z_{\pm}^{\kappa\pi}$, отметив этим тот факт, что оно может быть получено заменой $\omega \tau$ на $(\omega \mp \Omega) \tau$ в классическом выражении для импеданса).

В обратном предельном случае

$$\frac{3}{2} \frac{l^2}{8^2} \gg [1 + (\omega \mp \Omega)^2 \tau^2]^{8/2}$$
 (15')

импеданс не зависит от величины магнитного поля

$$Z_{\pm} = \frac{8}{9} \left(\sqrt{3} \frac{\pi \omega^2 l}{c^4 \sigma} \right)^{1/3} (1 + \sqrt{3} i). \tag{17}$$

Условия применимости выражений (16) и (17) существенно зависят от

величины магнитного поля (см. (15) и (15')).

4. При отражении электромагнитной волны от поверхности металла происходит ряд эффектов (скачок фазы, изменение направления поляризации, поглощение энергии), численные характеристики которых легко получить, зная отношение амплитуд отраженных волн к амплитуде падающей волны E_0 .

Если считать, что падающая волна поляризована вдоль оси x, то:

$$\frac{(E_{\text{orp}})_{x}}{E_{0}} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\frac{cZ_{+}}{4\pi} - 1}{\frac{cZ_{+}}{4\pi} + 1} + \frac{\frac{cZ_{-}}{4\pi} - 1}{\frac{cZ_{-}}{4\pi} + 1} \right\},$$

$$\frac{(E_{\text{orp}})_{y}}{E_{0}} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\frac{cZ_{+}}{4\pi} - 1}{\frac{cZ_{+}}{4\pi} + 1} - \frac{\frac{cZ_{-}}{4\pi} - 1}{\frac{cZ_{-}}{4\pi} + 1} \right\}.$$
(18)

5. Рассмотрим более подробно явление резонанса ($\omega=\Omega$) в условиях аномального скин-эффекта, т. е. при $l/\delta\gg 1$. Последнее неравенство показывает, что Z_+ определяется формулой (17):

$$Z_{+} = \frac{8}{9} \left(\sqrt{3} \frac{\pi \Omega^{2} l}{c^{4} \sigma} \right)^{1/6} (1 + \sqrt{3} i) \quad (\omega = \Omega).$$
 (19)

Если $\Omega \tau \gg 1$, то возможно, что

$$1 \ll \frac{l}{\delta} \ll (\Omega \tau)^{s_{/2}},$$
 (20)

и Z_ определяется формулой (16)

$$Z_{-} = 2\sqrt{\Omega\tau} \left(\frac{2\pi\Omega}{c^2\sigma}\right)^{1/2} \left(i + \frac{1}{4\Omega\tau}\right). \tag{19'}$$

Заменив ω через Ω , легко убеждаемся, что условия (20) действуют в одну сторону:

$$r \ll \sqrt{\frac{c^2 \tau}{2\pi \sigma}}; \quad r \ll \sqrt{\frac{c^2 \tau}{2\pi \sigma}} \left(\frac{l}{\sqrt{c^2 \tau/2\pi \sigma}}\right)^3.$$

Какое из двух условий более строго, зависит от соотношения между длиной свободного пробега l и величиной $\sqrt{\frac{c^2\tau}{2\pi\sigma}}$, которая равна $\frac{a}{\pi \sqrt{2}} \left(\frac{mc^2}{e^2a}\right)^{1/2} \simeq 10^2\,a$ (здесь a-атомные размеры, m=p/v).

В заключение авторы пользуются случаем выразить благодарность И. М. Лифшицу за ценные советы, а также А. А. Галкину за обсуждение полученных результатов.

Поступило 26 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ G. E. H. Reuter, E. H. Sondheimer, Proc. Roy. Soc., **495**, 336 (1949). ² А. А. Абрикосов, ДАН, **87**, 43 (1952). ³ R. B. Dingle, Physica, **19**, 311 (1953). ⁴ К. Fuchs, Proc. Cambr. Phil. Soc., **34**, 100 (1938).

Л. Д. БАХРАХ

О МАКСИМАЛЬНОМ КОЭФФИЦИЕНТЕ НАПРАВЛЕННОГО ДЕЙСТВИЯ ЛИНЕЙНОЙ И ПЛОСКОЙ АНТЕНН

(Представлено академиком А. И. Бергом 24 XII 1953)

Представляет значительный интерес выяснить условия получения максимального коэффициента направленного действия у линейной и плоской антенн заданных размеров в определенном направлении. Аналогичная задача для сферических антенн решалась А. З. Фрадиным (1).

Будем рассматривать двумерную задачу; такое рассмотрение справедливо для линейной антенны и плоской антенны, у которой распределение поля в двух взаимно-перпендикулярных плоскостях не зависит

друг от друга.

В работе А. А. Пистолькорса (2) предложен метод расчета линейной и плоской антенн при помощи функций Матье; этот метод расчета весьма удобен для практических расчетов при пользовании табулированными функциями Матье. Согласно (2) диаграмма направленности может быть задана в виде ряда из функций Матье параметра h (соответствующего заданной ширине раскрыва):

$$F(\varphi) = A_1 \operatorname{se}_n(h, \varphi) + \ldots + A_n \operatorname{se}_n(h, \varphi), \tag{1}$$

где $h=kl/4;\; k=2\pi/\lambda;\; l$ — длина антенны; ϕ — угол, отсчитываемый от оси линейной антенны или от плоскости.

В зависимости от формы диаграммы направленности и степени точности ее воспроизведения необходимо использовать различное

число порядков функций Матье.

Рассмотрим, каким соотношениям должны удовлетворять коэффициенты A_i при функциях Матье для реализации максимального коэффициента направленного действия в направлении φ_0 при n заданных функциях Матье.

Коэффициент направленного действия для полупространства в случае линейной или плоской антенны в направлении φ_0 можно записать

в виде

$$D = \frac{F^2(\varphi_0) \pi}{\pi},$$

$$\int_0^\pi F^2(\varphi) d\varphi$$
(2)

где $F^2(\varphi_0) = [A_1 \operatorname{se}_1(h, \varphi_0) + \ldots + A_n \operatorname{se}_n(h, \varphi_0)]^2$.

Для определения коэффициентов A_i , обеспечивающих максимальное значение D, следует приравнять частные производные $\partial D / \partial A_i$

Предварительно преобразуем знаменатель выражения (2); подставим вместо $F(\varphi)$ ряд (1) и учтем ортогональность функций Матье. В ре-

зультате получим:

$$D = \frac{2 \left[A_1 \operatorname{se}_1(h, \varphi_0) + \ldots + A_n \operatorname{se}_n(h, \varphi_0) \right]^2}{(A_1^2 + \ldots + A_n^2)} . \tag{3}$$

Продифференцировав выражение (3) по A_i и приравняв производные нулю; получим систему уравнений следующего вида:

$$\frac{-\left[A_{1} \operatorname{se}_{1}(h, \varphi_{0}) + \ldots + A_{n} \operatorname{se}_{n}(h, \varphi_{0})\right] 2A_{1} + 2\operatorname{se}_{1}(h, \varphi_{0})\left[A_{1}^{2} + \ldots + A_{n}^{2}\right]}{(A_{1}^{2} + \ldots + A_{n}^{2})} = 0,$$

$$\frac{-\left[A_{1} \operatorname{se}_{1}(h, \varphi_{0}) + \ldots + A_{n} \operatorname{se}_{n}(h, \varphi_{0})\right] 2A_{n} + 2\operatorname{se}_{n}(h, \varphi_{0})\left[A_{1}^{2} + \ldots + A_{n}^{2}\right]}{(A_{1}^{2} + \ldots + A_{n}^{2})} = 0.$$

$$\frac{-\left[A_{1} \operatorname{se}_{1}(h, \varphi_{0}) + \ldots + A_{n} \operatorname{se}_{n}(h, \varphi_{0})\right] 2A_{n} + 2\operatorname{se}_{n}(h, \varphi_{0})\left[A_{1}^{2} + \ldots + A_{n}^{2}\right]}{(A_{1}^{2} + \ldots + A_{n}^{2})} = 0.$$

Преобразуя уравнения системы (4), получим соотношения, связывающие коэффициенты A_i :

$$\frac{A_1}{\operatorname{se}_1(h,\,\varphi_0)} = \frac{A_2}{\operatorname{se}_2(h,\,\varphi_0)} = \ldots = \frac{A_n}{\operatorname{se}_n(h,\,\varphi_0)} = \frac{A_1^2 + \ldots + A_n^2}{A_1 \operatorname{se}_1(h,\,\varphi_0) + \ldots + A_n \operatorname{se}_n(h,\,\varphi_0)} . \tag{5}$$

Легко теперь найти выражение для D_{\max_n} ; после соответствующих преобразований получаем:

$$D_{\max_{n}} = [2[se_{1}^{2}(h, \varphi_{0}) + \ldots + se_{n}^{2}(h, \varphi_{0})].$$
 (6)

Индекс n при D_{\max_n} означает, что D_{\max_n} вычисляется для n гармоник Матье.

Посмотрим теперь, как изменяется D_{\max} при значении n, стремящемся к бесконечности. Представив функции Матье в виде рядов

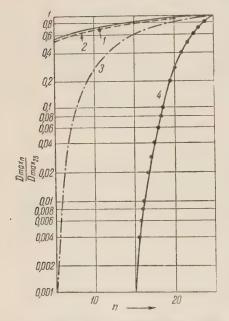


Рис. 1. Кривые зависимости коэффициента максимального усиления от числа гармоник Матье n для различных ϕ_0 . $1-\phi_0=90^\circ$, $2-80^\circ$, $3-45^\circ$, $4-10^\circ$

Фурье, можно показать, что выражение (6) переходит в следующее:

$$\lim_{p\to\infty} D_{\max_p} = \sin^2\varphi_0 + \ldots + \sin^2 m\varphi_0 + \ldots$$

Воспользовавшись соотношением

$$\sum_{m=1}^{p} \sin^{2} m \, \varphi_{0} =$$

$$= \frac{p}{2} - \frac{\cos(p+1) \, \varphi_{0} \cdot \sin p \varphi_{0}}{2 \sin \varphi_{0}} \,, \quad (8)$$

можно видеть, что выражение (6) стремится κ бесконечности при $p \to \infty$ пропорционально возрастанию p.

Таким образом, приведенные расчеты показывают, что принципиально можно от ленточной антенны заданных размеров получить сколь угодно большой коэффициент направленного действия (К.Н.Д.). Этот результат не является неожиданным и аналогичен выводу Фрадина для сферической антенны.

На рис. 1 представлены результаты расчета зависимости D_{\max_n} для различных углов φ_0 от числа гармо-

ник функций Матье n. Расчеты были проведены для $l/\lambda = 10,58$ и $\varphi_0 = 10,45,80$ и 90° .

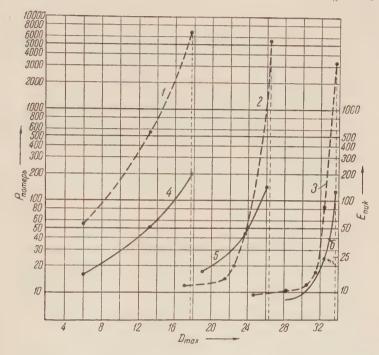
Максимальное значение К. Н. Д. при использовании 25 гармоник Матье принято за единицу для различных φ_0 , однако следует иметь в виду, что абсолютное значение $D_{\max_{20}}$ для $\varphi_0 = 90^\circ$ примерно в 2 раза превышает $D_{\max_{20}}$ для $\varphi_0 = 10^\circ$ и в 1,5 раза $D_{\max_{20}}$ при $\varphi_0 = 45^\circ$.

Представляет интерес выяснить, какие значения принимает поле в раскрыве антенны при реализации максимального К. Н. Д., в частности, как связаны относительное изменение потерь в антенне и пиковые значения поля в раскрыве с величиной $D_{\rm max}$.

Будем полагать, что изучаемая мощность нормирована, т. е.

$$\frac{\pi}{2}(A_1^2 + \ldots + A_n^2) = 1. \tag{9}$$

Легко показать, что при этом выражение (6) для D_{max_n} сохраняется.



Поле в раскрыве антенны, обеспечивающее D_{\max_n} с точностью до постоянного множителя, можно записать в виде (учитывая выражения (5), (9) и (2)):

$$E = \frac{1}{\sqrt{D_{\max_{n}}}} [Hs_{1}^{(2)}(h,0) \operatorname{se}_{1}(h,\varphi_{0}) \operatorname{se}_{1}(h,\varphi_{0}) - iHs_{2}^{(2)}(h,0) \operatorname{se}_{2}(h,\varphi_{0}) \operatorname{se}_{2}(h,\varphi_{0}) + iHs_{2}^{(2)}(h,\varphi_{0}) \operatorname{se}_{2}(h,\varphi_{0}) \operatorname{se}_{2}(h,\varphi_{0}) + iHs_{2}^{(2)}(h,\varphi_{0}) \operatorname{se}_{2}(h,\varphi_{0}) \operatorname{se}_{2}(h,$$

$$+ Hs_3^{(2)}(h, 0) se_3(h, \varphi_0) se_3(h, \varphi) + \ldots],$$
 (10)

где $Hs_1^{(2)}$ — нечетные функции Матье — Ганкеля второго рода (2). Таким образом поле в раскрыве антенны выражено в виде суммы гармоник Матье, коэффициент при каждой из которых пропорционален произведению $Hs_n^{(2)}(h, 0)$ se $_n(h, \varphi_0)$.

Относительная величина потерь в антенне в случае обеспечения D_{\max_n} и постоянной излучаемой мощности может быть с точностью до постоянного множителя, зависящего, в частности, от сопротивле-

ния потерь, приближенно выражена в виде;

$$P_{\text{not}} \approx \frac{[Hs_1^{(2)}(h,0) \, \text{se}_1(h,\phi_0)]^2 + \dots + [Hs_n^{(2)}(h,0) \, \text{se}_n(h,0)]^2}{D_{\text{max}_n}}. \tag{11}$$

Зависимость $P_{\text{пот}}$ от D_{max} показана на рис. 2 для различных углов φ_0 ($l/\lambda=10,58$). Из представленной на рис. 2 кривой следует, что увеличение D_{max_n} *, начиная с определенного значения D_{max_n} , связано

со значительным относительным возрастанием $P_{\rm nor}$.

Пиковые значения поля в раскрыве при условии обеспечения D_{\max_n} также существенно зависят от величины К.Н.Д. Начиная с определенных величин К.Н.Д., реализуемых при высоких порядках функций Матье, пиковые значения поля в раскрыве определяются в основном высшими гармониками Матье. На рис. 2 представлена зависимость пикового значения поля в раскрыве от D_{\max_n} для различных φ_0 . Из этих кривых также видно, что начиная с определенной величины К.Н.Д. дальнейшее его возрастание сопровождается резким возрастанием пиковых значений поля в раскрыве.

Следует также добавить, что при получении D_{\max_n} для малых значений φ_0 доминирующую роль играют составляющие поля высших порядков функций Матье. Таким образом, поле в раскрыве при обеспечении D_{\max_n} для малых φ_0 будет иметь осциллирующий характер, соответствующий, в основном, поведению функций Матье высших

порядков.

Выражаю глубокую благодарность чл.-корр. АН СССР А. А. Пистолькорсу и проф. Я. Н. Фельду за ценные замечания.

Поступило 14 VIII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. З. Фрадин, ЖТФ, **9**, № 13, 1161 (1939). ² А. А. Пистолькорс, ДАН, **89**, № 5 (1953).

st Подразумевается увеличение D_{\max_n} вследствие роста числа n.

ФИЗИКА

Л. И. ДОРМАН

О ТЕМПЕРАТУРНОМ ЭФФЕКТЕ ЖЕСТКОЙ КОМПОНЕНТЫ КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ

(Представлено академиком Д. В. Скобельцыным 26 XII 1953)

1. Измерения интенсивности жесткой компоненты космических лучей при помощи экранированных ионизационных камер показали, что в добавление к хорошо известному барометрическому эффекту, открытому Мысовским в 1928 г., имеется существенная связь между интенсивностью

космических лучей и температурой на уровне земли.

Блеккет в 1938 г. (1) высказал предположение, что температурный эффект может быть объяснен нестабильностью р-мезонов: некоторое нагревание атмосферы вызывает ее расширение и, следовательно, приводит к увеличению высоты того слоя воздуха, где образуются мезоны. Это увеличивает вероятность распада мезонов, что приводит к уменьшению их интенсивности, регистрируемой на поверхности земли. Это объясне-

ние по порядку величины оказалось вполне удовлетворительным.

Росси в 1939 г. (2) учел, что вероятность распада меняется во время лвижения мезонов по мере потери ими энергии, и получил (предполагая атмосферу равновесной) соответствующую аналитическую формулу для температурного коэффициента. Однако тщательное изучение многочисленных экспериментальных результатов, полученных десятками исследователей в различных частях земного шара, приводит к затруднениям в вышеуказанной интерпретации температурного эффекта. Прежде всего значения температурных коэффициентов, полученные различными авторами на различных станциях в средних широтах, сильно (вдвое, втрое) расходятся между собой, т. е. значительно больше, чем можно было бы ожидать на основании точности измерений. Отказавшись от попыток теоретически точно осмыслить получаемые цифры, исследователи, как правило, перешли к эмпирическим поискам различных факторов. Так, некоторые наблюдатели коррелируют среднемесячные или сезонные значения интенсивности космических лучей, соответственно, со среднемесячными или сезонными значениями наземной температуры. Другие вычисляют температурный коэффициент для каждого месяца отдельно, пользуясь суточными средними, и затем находят среднее значение из 12 коэффициентов. Первый метод приводит к величинам примерно в 2 раза большим, чем второй. Кроме того, при вычислении для каждого месяца отдельно температурный коэффициент обнаруживает совершенно неожиданные сезонные вариации: зимой температурный коэффициент примерно в 2 раза больше, чем летом.

Как показал Дюперье (3), непостоянство температурного коэффициента можно свести, в основном, к непостоянству связи между изменениями температуры на уровне моря и изменениями высоты слоя, в котором происходит генерация мезонов. Этот автор сопоставлял интенсивность космических лучей, наблюдаемую на уровне моря, не с наземной температурой, а непосредственно с высотой изобарического уровня, на

котором предполагается генерация мезонов (обычно выбирается давление $100~\rm r/cm^2$). При этом, однако, появились новые трудности. Оказывается (4), что и после исправления интенсивности космических лучей на изменения высоты слоя, где происходит генерация мезонов, остаток интенсивности коррелирует положительным образом с температурой воздуха в слое генерации мезонов. Попытки объяснения этого явления конкуренцией между распадом и захватом π -мезонов не дали положительных результатов. Экспериментально определенное значение коэффициента оказалось примерно в 3 раза больше, чем значение температурного коэффициента, вычисленного теоретически из указанной интерпретации (5).

2. Между тем, в ряде работ (6, 7) было показано, что в действительности возможен полный учет всех метеорологических факторов. При этом, правда, утрачивает свой простой смысл понятие температурного коэффициента в связи с необходимостью, наряду с барометрическим эффектом и эффектом сдвига уровня генерации, учитывать еще ряд эффектов — эффект перераспределения воздушных масс, эффект конечной толщины слоя генерации, а также эффект, обусловленный конкуренцией между распадом и захватом π -мезонов. Исходя из этих работ, можно объяснить появление ряда трудностей и противоречий в работах ((5, 8, 9, 11)) и др.).

появление ряда трудностей и противоречий в работах ((5 , 8 , 9 , 11) и др.). Относительное изменение интенсивности μ -мезонов $\delta N_\mu/N_\mu$, обусловленное изменением температуры воздуха $\delta T(h')$ на разных изобарических уровнях h' от границы атмосферы до уровня наблюдения

 h_0 , можно представить в виде:

$$\frac{\delta N_{\mu}}{N_{\mu}} = \int_{0}^{h_{0}} W(h') \, \delta T(h') \, dh', \tag{1}$$

где W(h') — некоторая функция, показывающая роль различных слоег воздуха в создании температурного эффекта при изменении темпера туры воздуха на уровне h' на 1° . Эту функцию можно назвать «плот ностью температурного коэффициента». Покажем прежде всего, что метод Дюперье (корреляция интенсивности жесткой компоненты космических лучей с высотой определенного изобарического уровня с давлением h_1 , на котором предполагается генерация мезонов) эквивалентен методу, использующему некоторую определенную, произвольно выбранную плотность температурного коэффициента. Действительно, высота $H(h_1)$ изобарического уровня с давлением h_1 определяется,

высота $H(h_1)$ изобарического уровня с давлением h_1 определяется, как известно, формулой $H = \int_{h_1}^{h_0} \frac{dh'}{\rho(h')}$, где $\rho(h') = h' / RT$ есть плотность

воздуха. Тогда изменение высоты уровня h_1 , обусловленное изменением температуры T воздуха,

$$\delta H = -\int_{h_1}^{h_0} \frac{\delta \rho(h') dh'}{\rho^2(h')} = \int_{h_1}^{h_0} \frac{R}{h'} \delta T(h') dh'. \tag{2}$$

Согласно Дюперье $(^{3-5})$, изменение интенсивности жесткой компоненты космических лучей, обусловленное изменением высоты уровня h_1 , дается в виде:

$$\frac{\delta N_{\mu}}{N_{\mu}} = -\beta \delta H,\tag{3}$$

где β — коэффициент, определяемый экспериментально. Подставляя (2) в (3) и сравнивая с (1), получим выражение для плотности температурного коэффициента, соответствующей данному методу, $W(h') = -\beta R/h'$. Рассчитанные нами по этой формуле плотности температурных коэффициентов для двух значений β , относящихся к $h_1 = 100$ мб и к $h_1 = 50$ мб (и указанных в работе (5)), приведены на рис. 1, кривые 1 и 2, соответыю

ственно. На этом же рисунке приведены кривая 3, относящаяся к работе (6), в которой учитывается эффект перераспределения масс, но не учитывается размазанность генерации, а также кривые 4, 5 и 6, рассчитанные приближенно на основании работы (7) *, в которой предполагается двухмезонная схема происхождения жесткой компоненты и учитывается как эффект перераспределения масс, так и эффект размазанности уровня генерации. Кривая 4 представляет эффект, обусловленный нестабильностью μ -мезонов, кривая 5 — эффект, обусловленный конкуренцией между захватом и распадом π -мезонов, а кривая 6, являющаяся суммой кривых 4 и 5, полный температурный эффект. Кривая 6

наиболее полно отражает влияние температуры атмосферы на интенсивность жесткой компоненты космических лучей. Как видно из рисунка, на больших высотах различие между кривыми 2, 1, а также и 3, с одной стороны, и кривой 6, с другой, лишь частично обусловлено эффектом конкуренции между захватом и распадом π-мезонов (кривая 5). На небольших высотах различие имеет противоположный знак (кривая 6 идет выше, чем кривые 1, 2 и 3), причем оно наиболее существенно для кривых 1 и 2, не учитывающих эффекта перераспределения масс.

Представив в такой форме метод, применяемый Дюперье и вслед за ним многими другими исследователями, легко видеть причину его ошибочности. Этот метод эквивалентен введению

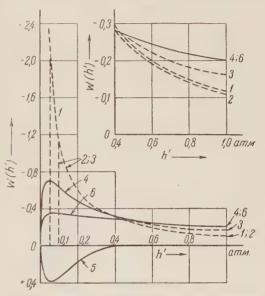


Рис. 1. Плотности температурных коэффициентов, жесткой компоненты космических лучей, регистрируемой на уровне моря

вместо истинной плоскости температурного коэффициента (кривая 6) некоторой произвольной (кривые / и 2). Эта плотность температурного коэффициента по Дюперье на больших высотах из-за неучета размазанности уровня генерации чрезмерно велика, а на малых высотах из-за неучета эффекта перераспределения масс недостаточна. Вследствие особенностей связи температурных изменений на малых и на больших высотах в Англии мы здесь находим полное объяснение аномально большого значения положительного температурного коэффициента, полученного Дюперье (4,5). Действительно, если эта связь отрицательна (температуры на уровне моря и на большой высоте изменяются в противоположных направлениях), то положительный температурный коэффициент как можно оценить из кривых 2 и 6, будет велик, порядка 0,2: $\div 0.3\%$ на 1° (в зависимости от степени связи) для слоя 50-200 мб (для слоя 100-200 мб, как видно из кривых 1 и 6, температурный коэффициент будет примерно в 2 раза меньше). Если связь между изменениями температуры воздуха в верхних и нижних слоях атмосферы отсутствует, то, как видно из рисунка, положительный температурный коэффициент для слоя 100-200 мб (определяемый площадью между кривыми 1 и 6 и

^{*} При расчетах были выбраны следующие значения постоянных, входящих в формулу (7) работы (7): для среднего времени жизни μ - и π -мезонов $2,15\cdot 10^{-6}$ и $2,5\cdot 10^{-8}$ сек.; для масс покоя μ - и π -мезонов 216 и 276 m_{ρ} ; для среднего пробега мезон-генерирующей компоненты до поглощения 120 г/см²; для пробега π -мезонов до ядерного поглощения 60 г/см².

ординатами 100 и 200 мб) будет $0{,}049\%$ на 1° , а для слоя 50-200 мб $0{,}120\%$ на 1° , в то время как согласно кривой 5 положительный температурный коэффициент для эффекта, обусловленного конкуренцией между захватом и распадом π -мезонов, для слоя 100-200 мб будет всего лишь $0{,}026\%$, а для слоя 50-200 мб $0{,}044\%$ на 1° . Если же связь между изменениями температуры в верхних и нижних слоях атмосферы положительна (что имеет, например, место для суточных изменений), то так называемый положительный температурный коэффициент Дюперье будет близок к нулю или может стать отрицательным (если роль нижних уровней будет

больше, чем высоких). 3. Из сказанного следует, что надо отнестись с большой осторожностью ко всем работам, в которых для определения влияния метеорологических условий на интенсивность космических лучей используется метод Дюперье или ему аналогичный. В качестве примера рассмотрим работу Эллиота и Долбира (8), в которой определяется вклад метеорологического происхождения в суточный эффект космических лучей. При определении этого вклада авторы пользовались методом Дюперье и значением положительного температурного коэффициента, определенного из корреляции среднесуточных значений интенсивности космических лучей (исправленных на изменение высоты изобарического уровня, на котором предполагается генерация мезонов) с соответствующими изменениями среднесуточных значений температуры верхних слоев атмосферы. При введении поправки в интенсивность космических лучей на изменение высоты изобарического уровня 100 мб суточный эффект увеличивается почти вдвое. Введение же затем поправки на температуру слоя 100—200 мб приводит Эллиота и Долбира к выводу, что суточный эффект, остающийся после учета влияния метеорологических факторов, не увеличивается, как на это указывал ряд авторов, а наоборот, уменьшается почти вдвое. Однако аэрологические данные, приведенные в статье вышеуказанных авторов, показывают, что связь температуры высоких слоев атмосферы с температурой нижних слоев для суточного хода положительна, поэтому, при правильном учете метеорологических факторов, «положительный» температурный коэффициент должен быть равным нулю или даже стать отрицательным. В то же время для среднесуточных значений температуры эта связь отрицательная (что видно из работы (5)), и поэтому положительный температурный коэффициент будет большим. Следовательно, правильный учет температурного эффекта не уменьшит суточного эффекта почти вдвое, а наоборот, увеличит его вдвое или больше. Аналогичные особенности возникают при определении роли метеорологических факторов в сезонном (8) и широтном (9-11) эффектах космических

В заключение автор пользуется случаем выразить глубокую благодарность проф. Е. Л. Фейнбергу за ряд ценных советов.

Научно-исследовательский институт земного магнетизма

Поступило 27 VIII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. M. Blacket, Phys. Rev., **54**, 973 (1938). ² B. Rossi, Rev. Mod. Phys., **11**, 296 (1939). ³ A. Duperier, Proc. Phys. Soc., **61**, 34 (1948). ⁴ A. Duperier, ibid., **62** A, 684 (1949). ⁵ A. Duperier, J. Atm. Terr. Phys., **1**, 296 (1951). ⁶ E. Л. Фейнберг, ДАН, **53**, 421 (1946). Л. И. Дорман, ДАН, **94**, № 3 (1954). ⁸ D. W. N. Dolbear, H. Elliot, J. Atm. Terr. Phys., **1**, 215 (1951). ⁹ K. M. Kupferberg, Phys. Rev., **73**, 804 (1948). ¹⁰ A. Duperier, Nature, **163**, 364 (1949). ¹¹ H. D. Rathgeber, ibid., **162**, 303 (1948).

ФИЗИКА

Ф. А. КОРОЛЕВ и В. В. СУХАНОВСКИЙ

ЭТАЛОН ФАБРИ — ПЕРО С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ЗЕРКАЛАМИ

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 30 XI 1953)

Введение. Существенным недостатком эталона Фабри — Перо с металлическими зеркалами является поглощение света в металлических слоях, что ведет к уменьшению светосилы прибора (1, 2).

Лучшие металлические пленки имеют обычно поглощение $A\sim 1-4\%$. Это поглощение связано с конечной проводимостью металлов, поэтому замена металлических пленок многослойными диэлектрическими покрытиями должна привести к успеху, если только выдержана необходимая точность эффективной отражающей поверхности ($^{3-6}$).

Ряд авторов (⁷⁻¹²) занимался разработкой теории и методов расчета многослойных систем, однако законченной аналитической

теории до сих пор еще не существовало.

Полак (12) для случая $nd=\lambda_0/4$, где λ_0 — длина волны, получает при нормальном падении плоского фронта линейно-поляризованной световой волны на двухкомпонентное диэлектрическое покрытие из m пар пленок с показателями преломления n_1 и n_2 следующее выражение для амплитудного коэффициента отражения:

$$r = \frac{\frac{n_0}{n_3} \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^m - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^m}{\frac{n_0}{n_3} \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^m + \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^m},\tag{1}$$

здесь n_0 и n_3 — показатели преломления бесконечных сред, замыкаю-

ших многослойное покрытие.

Легко видеть, что, если абсолютная разность показателей преломления веществ, составляющих покрытие $|n_1-n_2|$ достаточно велика, то уже при относительно небольших значениях m возможно получение коэффициента отражения $R=r^2$, близкого к единице.

Итак, высокая абсолютная разность показателей преломления пленок есть первое необходимое условие диэлектрического зеркала.

Перечислим коротко остальные требования к диэлектрикам многослойных покрытий:

1) отсутствие поглощения в выбранной области спектра;

2) физическая, химическая и механическая устойчивость пленки;

3) стабильность свойств пленки со временем.

Оптические свойства многослойных диэлектрических покрытий. Формула (1) для амплитудного коэффициента отражения справедлива не только для $nd = \lambda_0/4$, но и вообще для $nd = s\lambda_0/4$, где $s=1,3,5,\ldots$

Если спектр отражения (пропускания) многослойного покрытия характеризовать полушириной $\Delta \lambda$ области максимального отражения

$$\Delta \lambda = f \frac{\lambda_0}{\lambda_0},\tag{2}$$

где $f=f\left(n_{0},\,n_{1},\,n_{2},\,n_{3},\,m\right)$ — некоторая функция от показателей пре-

ломления и числа пленок.

В частном случае 7-слойного покрытия с $n_0 = 1$; $n_1 = 2,3$; $n_2 = 1,35$ и $n_3=1,5$ для $\lambda=5800$ Å получаем следующую зависимость полуширины максимума отражения от величины s:

В отличие от многослойных фильтров, диэлектрические зеркала эталона Фабри — Перо желательно получить с возможно более широкой полосой отражения, что и определяет выбор s=1, т. е. $nd=\lambda_0/4$.

Для получения подобных зеркал испарением в вакууме была использована установка, позволяющая контролировать толщину пленки в ходе

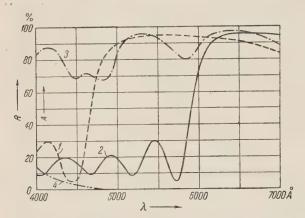


Рис. 1. Спектральные кривые отражения и абсорбции многослойных диэлектрических покрытий

испарения. В качестве диэлектриков были выбраны сульфид цинка ZnS с попреломления казателем $n_1 = 2.3$ и криолит Na₃AlF₆ с показателем преломле-

ния $n_2 = 1,35$.

Упомянутым способсм были получены 3-, 5-, 7-, 9и 11-слойные диэлектрические покрытия для различных областей спектра. На рис. 1 в качестве примера приведены спектральные кривые отражения 7-слойного диэлектрического зеркала с nd == 1450 Å (1), 9-слойного зеркала для $nd = 1625 \,\text{Å}$

(2) и комбинированного 11-слойного зеркала для $n_1d_1=1365~{
m \AA}$ и $n_2d_2 = 1625 \text{ Å}$ (3). Там же для 7-слойного диэлектрического покрытия приведена кривая (4) абсорбции A, которая становится заметной лишь при $\lambda \sim 4700$ Å и сравнительно быстро возрастает в сторону меньших длин волн.

Спектральные кривые 1 и 2 типичны для такого рода зеркал. Они характеризуются широким центральным максимумом, резко обрывающимся в сторону коротких длин волн и плавно спадающим в длинноволновую область, и серией вторичных или побочных максимумов, которые особенно чувствительны к точности нанесения всего покрытия и обладают поэтому плохой повторяемостью. Этим, кстати, и объясняется то разнообразие оттенков, которое особенно заметно в проходящем свете для многослойных $^{1}/_{4}$ -волновых покрытий, нанесенных, казалось бы, при совершенно одинаковых условиях.

Эталон Фабри— Перо с диэлектрическими зеркалами. Увеличением числа слоев покрытия всегда можно добиться необходимого коэффициента отражения в заданной области спектра. Однако увеличение числа слоев ведет к увеличению количества местных флуктуаций плотности покрытия, каждая из которых действует как рассеивающий центр. Отсюда следует, что задача получения максимальпого отражения при минимальном числе пленок есть вопрос возможности получения максимального R при почти нулевом A, т. е. основной вопрос целесообразности замены металлических зеркал эталона Фабри —

Перо многослойными диэлектрическими покрытиями.

Спектральные характеристики многослойных покрытий, приведенные на рис. 1, показывают, что, во всяком случае, в длинноволновой области спектра, начиная с $\lambda \sim 5000$ Å, эта задача может быть с успехом решена.

На рис. 2 представлена микрофотограмма зеленой линии ртути λ 5461 Å, разрешенной эталоном Фабри — Перо с 7-слойными диэлектрическими зеркалами, (1), спектральные характеристики которых приведены на рис. 1, кривые 1 и 4. Кривая 2 рис. 2 представляет микрофотограмму снимка линии λ 5461 Å, разрешенной эталоном с серебрянными зеркалами.

При вдвое меньшей экспозиции у эталона Фабри — Перо с диэлектрическими зеркалами почернения значительно больше, чем у эталона с серебряными зеркалами; следовательно, светосила

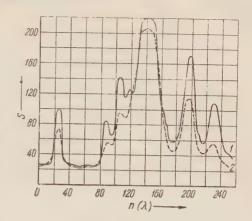


Рис. 2. Микрофотограммы зеленой линии ртути λ 5461 Å. I— снимок с эталоном Фабри — Перо с 7-слойными диэлектрическими зеркалами, R=94%, T=6%, экспозиция $t\cong 2$ сек.; 2— снимок с эталоном Фабри — Перо с серебряными зеркалами, R=92%, T=4%, A=4%; экспозиция $t\cong 4$ сек. при прочих равных условиях

получается в соответствии с теорией примерно в 4 раза больше. Бесспорны также преимущества в контрастности и разрешающей способности.

Выводы

1. Из всех существующих видов покрытий для зеркал эталона Фабри — Перо лучшими являются $^{1}/_{4}$ -волновые (s=1) многослойные диэлектрические покрытия.

2. Возможно практическое получение таких покрытий с высоким коэффициентом отражения $R \sim 0.95$ и более и коэффициентом абсорбции

 $A \rightarrow 0$ в видимой и инфракрасной частях спектра.

3. Эталон Фабри — Перо с диэлектрическими зеркалами обладает большей светосилой, чем аналогичный прибор с металлическими зеркалами, и несколько большей разрешающей силой ввиду возможности применения больших R.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 4 XI 1953

ШИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф. А. Королев, Спектроскопия высокой разрешающей силы, М., 1953.

² С. Dufour, Ann. de Phys., 6, 5 (1951). ⁸ Н. Кићп, Reports on Progress in Physics, 14, 64 (1951). ⁴ Г. В. Розенберг, Усп. физ. наук, 47, в. 1, 30; в. 11, 173 (1952). ⁵ Р. Јасquinot, С. Dufour, J. de phys. et le radium, 2, 427 (1950). ⁶ С. Dufour, ibid., 11, 353 (1950). ⁷ K. Schuster, Ann. d. Phys., 4, 352 (1949). ⁸ К. Наттег, Zs. techn. Phys., 24, 169 (1943). ⁹ А. Тигпег, J. de phys. et le radium, 2, 444 (1950). ¹⁰ Н. Polster, J. Optical Soc. Am., 39, 12, 1038 (1949). ¹¹ С. Frau, Revue d'Optique, 31, 4, 161 (1952). ¹² Н. Pohlac, Ann. d. Phys., 5, 311 (1950).



ФИЗИКА

к. в. нельсон

С — Н-КОЛЕБАНИЯ В ПОЛИИЗОБУТИЛЕНЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 28 XII 1953)

Колебательные спектры больших молекул еще недостаточно изучены, причем интерпретация их наталкивается на значительные трудности. Поэтому выявление различных закономерностей в спектрах высокополимеров рационально вести последовательно, начиная с самых низкомолекулярных форм.

В настоящей работе были исследованы спектры комбинационного рассеяния полиизобутилена со степенями полимеризации n=2,3,4,5 и $n\approx 16$. Приготовление таких монодисперсных фракций представ-

ляет большие трудности* и практически осуществимо только для

низкомолекулярных форм.

Спектры снимались на построенном нами стеклянном двухпризменном спектрографе со средней дисперсией 32 Å/мм в области 4961-5025 Å при неизменной температуре $\sim 30^\circ$. В качестве возбуждающего света служила линия ртути $\lambda_{\rm Hg}$ 4358 Å.

В полученных спектрах димера, тримера, тетрамера и пентамера изобутилена, а также полимера со средним молекуляр-

Таблица 1

n	ν ₁ , cm ⁻¹	ν ₂ , cm ⁻¹	ν ₃ , см ⁻¹	ν ₄ , см ⁻¹	
2 3 4 5 16	2863 2867 2863 2864 2868	2907 2905 2904 2904 2904	2953 2954 2953 2953 2952	2988 * 2989 2989 2989	

* В тримере частота ν_4 , повидимому, также имеется, но измерить ее с уверенностью не удалось

ным весом 800 рассматривается участок от 2800 до 3000 см $^{-1}$. В этом интервале расположены частоты С — H-колебаний в группах — $\mathrm{CH_2}$ — и — $\mathrm{CH_2}$.

Как уже было показано (1), в результате полимеризации изобутилена, начиная с низкомолекулярных форм, образуются полимерные молекулы вида

 $\begin{bmatrix} -CH_2 - C - \\ -CH_2 - C - \\ -CH_3 \end{bmatrix}_n$

с двойной связью С = С на конце цепи.

Из табл. 1 видно, что при возрастании молекулярного веса значения частот валентных С — Н-колебаний в полиизобутилене практически остаются неизменными.

^{*} Эти препараты были приготовлены на кафедре органической химии Военномедицинской академии им. Кирова проф. Я. М. Слободиным.

Путем тщательно выполненного микрофотометрирования спектров* образцов с различной длиной полимерной цепочки выявлено перерас-

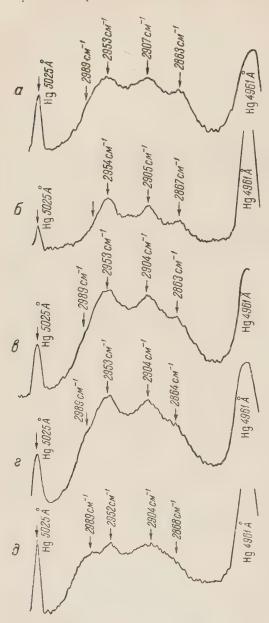


Рис. 1. Микрофотограммы снектров С — Н-колебаний в полиизобутиленах с различной степенью полимеризации n. $\alpha-n=2;$ $\delta-n=3;$ $\beta-n=4;$ $\beta-n=5;$ $\beta-n\approx 16$

пределение интенсивностей частот С — Н-колебаний. Микрофотограммы, представленные на рис. 1, показывают, что при возрастании степени полимеризации в распределении интенсивностей наблюдаются существенные изменения.

Характерно, что все указанные в табл. 1 частоты расположены на сильном фоне, который, возможно, представляет собой набор частот C-H-колебаний для различных промежуточных положений групп — CH_2- и — CH_3 при вращательно - колебательном заторможенном движении вокруг единичных связей C-C.

Из последовательного рассмотрения микрофотограмм спектров полиизобутилена со степенями полимеризации n = 2, 3, 4, 5 (см. рис. 1, a - 2) видно, что максимум v_1 при нарастании полимерной моле кулы закономерно убывает по сравнению с максимумами v_2 и v_3 , которые практически не меняют своей интенсивности.

Из сравнения г (n=5) и ∂ ($n \approx 16$) следует, что и при изменении степени полимеризации в 3 раза наблюдается та же закономерность, т. е. максимум, соответствующий частоте у, в спектре полиизобутилена с $n \approx 16$, ослаблен настолько, что на микрофотограмме его уже не видно. В то время как максимум у с ростом n ослабевает, максимум ν_a становится все более отчетливым и при $n \approx 16$ имеет интенсивность, почти равную интенсивности ν_2 и ν_3 .

Наблюдаемая закономерность, очевидно, не может

быть объяснена пропорциональностью интенсивностей соответствующих колебаний числу рассеивающих — $\mathrm{CH_2}$ — и — $\mathrm{CH_3}$ -групп в единице объема.

Вследствие того, что спектр полиизобутилена в области $2800-3000~{\rm cm}^{-1}$ имеет сложную структуру, так как сюда наряду с

^{*} Микрофотограммы получены на регистрирующем микрофотометре в ЛФТИ АН СССР Н. Н. Ефремовым, за что выражаем ему благодарность.

валентными С — Н-колебаниями попадают обертоны деформационных колебаний

$$-c \stackrel{H}{\rightleftharpoons}_{H} \qquad c \stackrel{H}{\rightleftharpoons}_{H}$$

в настоящее время затруднительно дать изложенным эксперименталь-

ным фактам однозначную интерпретацию.

Одно из возможных объяснений может быть сделано, исходя из представлений о поворотной изомерии: если предположить, что v_1 интенсивнее от транс-изомеров, а v_4 — от изогнутых, закономерное изменение интенсивностей объясняется увеличением статистического веса изогнутых изомеров при удлинении цепочки полиизобутилена. Это согласуется с тем, что длинные цепочки сильнее закручены, нежели короткие (2).

Благодарю чл.-корр. АН СССР Е. Ф. Гросса за внимание к работе

и проф. М. В. Волькенштейна за ценные критические замечания.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жланова

Поступило 14 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. Ф. Гросс, К. В. Нельсон, Я. М. Слободин, ДАН, **75**, № **1**5, 697 (1950). ² В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, ДАН, **67**, № 1, 49 (1949).



к. м. поливанов

К ТЕОРИИ ИЗМЕРЕНИЯ µ и © ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФЕРРОМАГНЕТИКОВ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 28 XII 1953)

В работах (1,2) автор показал, как на основании двух опытов (электрического и магнитного) может быть определено отношение магнитной проницаемости к проводимости образца. Из приведенных теоретических выводов следует, что

$$Z_9 Z_{M} = k_1 \frac{j\omega\mu}{\sigma} \,. \tag{1}$$

Здесь $Z_{\mathfrak{d}}$ — комплексное электрическое сопротивление при включении образца в электрическую цепь; $Z_{\mathfrak{m}}n^2$ — комплексное электрическое сопротивление, обусловленное выключением образца в качестве сердечника катушки, содержащей n витков; k_1 — постоянная, зависящая от формы образцов; ω — круговая частота; $\mu = \mu_1 - j\mu_2$ — комплексное значение магнитной проницаемости вещества; σ — удельная электрическая проводимость образца.

Предложенный метод двух опытов имеет особенное значение для определения параметров полупроводниковых ферромагнетиков (ферритов), проводимость которых зависит от частоты и также должна быть определена из опыта. Удобно представлять, что проводимость обусловлена комплексной диэлектрической проницаемостью, т. е.

$$\sigma = j\omega \varepsilon_0 \varepsilon \tag{2}$$

при комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon_1 - j \varepsilon_2$, зависящей от частоты.

В такого рода бикомплексной среде только из одного электрического опыта $(Z_{\mathfrak{p}})$ или одного магнитного опыта $(Z_{\mathfrak{m}})$ принципиально нельзя определить* оба параметра \mathfrak{p} и \mathfrak{s} , так как в соответствующих методах, предложенных Б. А. Введенским $({}^3,{}^5)$ и В. К. Аркадьевым $({}^4,{}^5)$, обязательно полагается известной проводимость.

Действительно, на основании каждого из опытов может быть составлено только одно комплексное уравнение, не позволяющее опре-

делить две неизвестных комплексных величины и и є.

Метод двух опытов, предложенный автором в 1941 г., пригоден и для определения параметров бикомплексной среды. В последнем

В приводимых выражениях $\mu_0=4\pi\cdot 10^{-9}$ гн/см, $\mu_0\varepsilon_0=c^{-2}$, λ_0 — длина волны в свободном пространстве, a — полутолщина образца.

^{*} Если не говорить о тривиальных случаях низких частот или тонких пластин, когда параметры $|\omega \mu_0 \ \mu \sigma a^2| = |\omega^2 \mu_0 \ \mu \epsilon_0 \ \epsilon a^2| = (2\pi a / \lambda_0)^2 \ |\mu \epsilon| \ll 1.$

случае, однако, кроме произведения двух найденных из опыта величин $(Z_9$ и $Z_{\text{м}})$ нужно воспользоваться их отношением, которое при надлежащем выборе опытов приводит к равенству

$$Z_{\rm M}/Z_{\rm 0} = k_2 F^2 \left(\sqrt{j\omega \, \mu \sigma} \right). \tag{3}$$

Здесь k_2- постоянная, зависящая от формы образцов, а F- функция,

вид которой может быть заранее найден.

Предлагаемый метод в значительной мере аналогичен определению волнового сопротивления и постоянной распространения из опытов короткого замыкания и холостого хода длинной линии. В данном случае определяется волновое сопротивление среды

$$\zeta = \sqrt{\frac{\mu_0 \mu}{\varepsilon_0 \varepsilon}} = 120 \,\pi \, \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \tag{4}$$

и ее постоянная распространения

$$\gamma = \sqrt{j\omega \mu_0 \mu_0} = j \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{\mu \epsilon}. \tag{5}$$

Практическое осуществление электрического и магнитного опытов, соответствующих один другому, может быть произведено на кольцевых или трубчатых образцах (рис. $1\ A$ и \mathcal{B}), включенных в

коаксиальную линию.

Для кольцевых образцов в магнитном опыте должно быть взято кольцо двойной толщины (в целях соответствия граничных условий* в электрическом и магнитном опытах), что легко осуществляется наложением двух колец, объединенных по образующей общим проводящим экраном.

При таком проведении опыта

$$Z_{\rm o} = \frac{\zeta \ln (r_2/r_1)}{2\pi \, \text{th} (m+jn)}, \quad Z_{\rm M} = \frac{\zeta}{\pi} \ln \frac{r_2}{r_1} \, \text{th} (m+jn),$$
 (6)

где

$$m + jn = j \frac{4\pi a}{\lambda_0} \sqrt{\mu \varepsilon} = \gamma 2a. \tag{7}$$

Для трубок (в целях соответствия граничных условий в двух опытах) подвод тока в электрическом опыте должен осуществляться симметрично по внутреннему и наружному коаксиальным проводам. В таком случае при $r_2 - r_1 \ll r_1 \approx r$

$$Z = \frac{l\zeta \P}{4\pi r \operatorname{th}(m+jn)}, \ Z_{M} = \frac{l\zeta}{\pi r} \operatorname{th}(m+jn)$$
 (8)

при $m+jn=\gamma\frac{r_2-r_1}{2}$.

Как видно из уравнений (6) и (8):

для колец
$$\frac{\sqrt{Z_9 Z_{_{\rm M}}}}{60 \sqrt{2} \ln{(r_2/r_1)}} = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}}; \qquad \text{th} (m+jn) = \sqrt{\frac{Z_{_{\rm M}}}{2Z_9}}. \tag{9}$$
для трубок**

$$\frac{\sqrt{Z_{s}Z_{M}}}{60 l/r} = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}; \quad \text{th}(m+jn) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Z_{M}}{Z_{s}}}; \quad (10)$$

* Такое соответствие может быть достигнуто и симметричным подводом тока в электрическом опыте.

^{**} В случае небольших отношений $l/(r_2-r_1)$ торцевые поверхности трубки должны быть покрыты проводящими слоями для того, чтобы в магнитном опыте проникновение поля происходило только в радиальном направлении.

$$th(m+jn) = Te^{j\tau}, (11)$$

определяем значения т и п по известным формулам

th
$$2m = \frac{2T\cos\tau}{1+T^2}$$
, tg $2n = \frac{2T\sin\tau}{1-T^2}$, (12)

находим из (7)

$$V_{\mu\varepsilon} = \frac{n - jm}{4\pi a} \lambda_0. \tag{13}$$

Зная корни произведения и отношения комплексных проницаемостей, легко найти и самые величины.

Аналогичный метод может быть применен и для пластин прямоугольного сечения. При условии, что ширина пластин 2b много больше их толщины 2а, имеем

$$Z_{\rm M} = \frac{4b}{l} \zeta \operatorname{th}(m+jn), \quad Z_{\rm S} = \frac{l}{4b} \frac{\zeta}{\operatorname{th}(m+in)}$$
 (14)

при $m + in = \gamma a$.

Дальнейшее определение р и в ведется путем, аналогичным изложенному выше. Два опыта с пластинами для определения и в

производились Брокманом, Даулингом и Стенеком (6), применявшими излишне сложную методику расчета, отличную от указанной

автором.

Кроме того нужно заметить, что опыт с пластинами обладает тремя существенными недостатками по сравнению с рекомендуемым

здесь методом колец или трубок:

1) при образовании магнитной цепи из прямоугольных пластин неизбежны воздушные зазоры, неоднородности поля и неопределенность расчетной длины l образца; 2) в опытах с пластинами труднее поддается расчету индуктивное сопротивление и емкостная проводимость, обусловленные полем в воздухе; 3) нельзя производить измерения на образцах, имеющих поперечное сечение с соизмеримыми размерами сторон, так как в последнем случае нельзя рассматривать электромагнитное поле как поле, образуемое распространением двух плоских встречных волн; вместе с тем в случае пластин экранирование, рекомендуемое для колец и «трубок«, не может быть осуществлено.

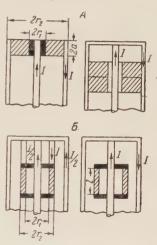


Рис. 1. Электрический и магнитный опыты. A— на кольцевых образцах (радиальное электрическое поле); \mathcal{B} — на "трубках" (продольное электрическое поле)

При отсутствии экранирования в образцах с соизмеримыми размерами поперечного сечения сопротивления $Z_{\scriptscriptstyle \rm M}$ и $Z_{\scriptscriptstyle \rm P}$ выражаются иными, значительно более сложными выражениями.

Так, для кольца с прямоугольным сечением $AB=2a\times 2b$ при $A\ll r\gg B$ имеем

$$Z_{\rm M} = \frac{AB}{2\pi r} \,\omega \mu_0 \,\mu \, \left\{ 1 + \frac{64}{\pi^4} \sum_{p,k} \frac{1}{p^2 \,k^2 \left[\left(\frac{p^2}{A^2} + \frac{k^2}{B^2} \right) \frac{(\lambda_0/2)^2}{\mu \varepsilon} - 1 \right]} \right\},\tag{15}$$

где p и k — ряд нечетных чисел.

Весьма вероятно, что в результате ряда необоснованных допущений многие из имеющихся в литературе данных о частотных характеристиках р и в являются неточными. Так например, вероятно, именно такой неточностью является приведенная в цитированной работе Брокмана, Даулинга и Стенека частотная характеристика проницаемости вещества, действительная часть которой сначала возрастает с частотой.

Поступило 7 II 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. М. Поливанов, ДАН, **32**, 181 (1941). ² В. К. Аркадьев, К. М. Поливанов, ДАН, **38**, 14 (1943). ³ Б. А. Введенский, Тр. ГЭЭИ, № 6, 39 (1925). ⁴ В. К. Аркадьев, Рhys. Zs. d. Sowietunion, 3, 1 (1933). ⁵ В. К. Аркадьев, Электромагнитные процессы в металлах, ч. 1, 1935; ч. 2, 1936. ⁶ Г. G. В госктал, Р. Н. Dowling, W. G. Steneck, Phys. Rev., **77**, 85 (1950).

Доклады Академии Наук СССР 1954. Том XCV, № 1

ФИЗИКА

Н. А. ТОЛСТОЙ и Н. Н. ТКАЧУК

ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЗАКИСИ МЕДИ И ЕГО ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 26 XII 1953)

1. Закись меди относится к числу наиболее подробно изученных полупроводников. Относительная простота обнаруживаемых ею свойств позволила предложить конкретные схемы полупроводникового механизма Cu_2O (¹). Подобно многим другим полупроводникам, закись меди обладает способностью люминесцировать в близкой инфракрасной области спектра (²). Если исходить из представления об единстве или, по крайней мере, тесной связи механизмов фотопроводимости и люминесценции, то исследование релаксации люминесценции должно явиться важным звеном в комплексном изучении этого полупроводника. Быстрота релаксации свечения выходит за пределы применимости тауметра (³), иначе говоря, ее $\sigma < 10^{-6}$ сек. Для исследования такого сверхбыстрого послесвечения мы воспользовались одним из вариантов разработанного нами за последние годы «ультратауметра».

2. Блок-схема установки изображена на рис. 1. Установка состоит

из четырех частей.

Электрическая часть. Здесь формируются высоковольтные электрические импульсы. Сначала при помощи несимметрического мультивибратора с катодной связью и искусственной линии получаются прямоугольные импульсы с амплитудой $\approx 900\,$ в, длительностью 2,5 рсек. и фронтами $\approx 10^{-7}\,$ сек. Затем импульсы усиливаются и достигают амплитуды 15-20 кв. Схема усилителя приведена на рис. 2. Емкость C_1 заряжается через R_1 и R_2 . Лампа OSW-2027 заперта отрицательным смещением на сетке (≈ -700 в). В момент прихода на сетку 2027 положительных импульсов лампа практически замыкается накоротко и C_1 разряжается через R_2 и лампу (напряжение на C_1 меняется за время разряда незначительно, примерно на 4%). Падение напряжения на R_2 передается на ячейку Керра (Я.К.). Делитель напряжения R_3 , R_4 в свою очередь создает на $\mathcal{A}.\mathcal{K}$. постоянное напряжение $V_0 = 4 - 5$ кв, которое в момент подачи импульса складывается с напряжением импульса. Поскольку количество света, пропускаемое Я.К., возрастает пропорционально четвертой степени напряжения, V_0 практически не открывает $\mathfrak{A}.K.$, когда импульс отсутствует, но весьма помогает открыванию ячейки, когда импульс подается на Я.К.

Световая часть состоит из питаемой постоянным током ртутной лампы (120 вт) с яркостью 120 тыс. стильб, параболической линзы с относительным отверстием 1:0,5, ячейки Керра с нитробензолом, поляроидов и светофильтров. Перед поляризатором стоит светложелтый светофильтр СФ-2, срезающий ультрафиолет, вредящий нитробензолу. На выходе светового пучка стоит голубой светофильтр, срезаю-

щий красную и инфракрасную части спектра ртутной дуги. Диаметр проходного отверстия $\mathcal{A}.K.$ и, следовательно, диаметр параллельного светового пучка 30 мм. Зазоры между пластинами конденсатора в $\mathcal{A}.K.\approx 8$ мм. Толщина кюветы 25 мм.

Электрическая и световая части вместе образуют модулятор света, дающий в области видимого спектра весьма интенсивные прямо-

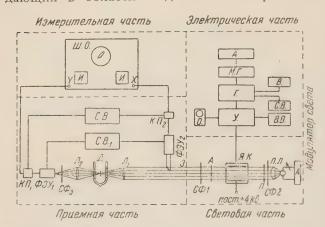


Рис. 1. Электрическая часть. A — аккумулятор, 26 в; M.- Γ .— мотор-генератор, 115 в, 400 гц; Γ — генератор п-импульсов, 800 в, 400 гц, 2,5 μ сек., B — выпрямитель, 1200 в; C.B.— стабилизованный выпрямитель, 300 в; O — осциллограф со ждущей разверткой; V — усилитель п-импульсов, 16 кв, 400 гц, 2,5 μ сек., 20 а; B.B.— высоковольтный выпрямитель, 16 кв. Световая часть. A — аккумулятор; H.E.— ячейка Керра; H.E.— параболическая линза. Приемная часть. H.E.— стабилизованный выпрямитель, 1500 в. Измеритель ная часть. H.E.— инфокополосный осциллограф; H— интегрирующая цепочка

угольные импульсы света с длительностью $\approx 2,5$ рсек. и фронтами $\approx 10^{-7}$ сек.

Приемнаячасть содержит линзу \mathcal{J}_1 , фокусирующую свет на образец, помещенной в просветленный сосуд Дьюара \mathcal{L} , линзу \mathcal{I}_2 , собирающую свет люминесценции и направего через ляющую инфракрасный светофильтр СФ-3 в оксидно-цезиевый фотоумноснабжитель ФЭУ-1, женный вмонтированным в него катодным повторителем КП-1 на лампе типа «жолудь». Светоделительное зеркало направляет часть возбуждающего света в ФЭУ-2. Сигналы КП-1 и КП-2 подают ся в измерительную часть.

Измерительная часть состоит из специально построенного нами широкополосного осциллографа (коэффициент усиления равси 500, полоса пропускания 2 гц — 10 Мгц) с тождественными горизон

тальным и вертикальным усилителями. На входе каждого из усилителей имеются калиброванные интегрирующие RC-цепочки («тауметры»), позволяющие вносить лозируемую инерцию любой из каналов. Метод измерения состоит в развертывании сигнала, отвечающего кривой релаксации свече-Си₂О, сигналом, возбуждающим свече-

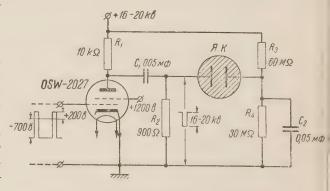


Рис. 2. Схема импульсного усилителя

пие (3). Искусственное придание инерции второму сигналу позволяе сделать оба сигнала тождественными, и на экране осниллограф появляется прямая линия.

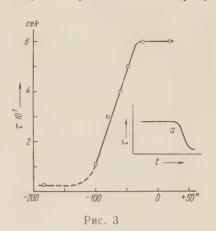
Описанный «ультратауметр» позволяет при благоприятных условия: («чистые» сигпалы, без шума) регистрировать инерцию порядк.

 $2 \cdot 10^{-9}$ сек. В нашем случае можно было измерять инерцию до $1 \cdot 10^{-8}$ сек.

3. Измерения времени релаксации закиси меди были проведены в интервале температур от -183 до $+20^\circ$. Возбуждение свечения производилось зеленой и желтой линиями ртутного спектра. Яркость свечения в общем монотонно убывает при возрастании температу-

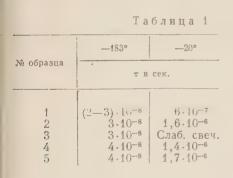
ры (²). Как известно, падение выхода люминесценции с температурой обычно сопровождается сокращением времени релаксации свечения т (температурное тушение второго рода). Закись меди являет собой пример вещества с совершенно неожиданной температурной зависимостью: т возрастает с температурой в указанном интервале в 20—40 раз.

Кривые разгорания и затухания оказываются близкими к экспонентам. Их «время жизни» τ не зависит от интенсивности возбуждающего света. Разные образцы $\mathrm{Cu_2O}$ имеют несколько различные τ , причем это различие может быть отмечено даже для тех



или иных участков одного и того же образца (пятно возбуждающего света на образце может быть сделано малым). Кривая на рис. 3 показывает температурный ход τ для одного из образцов *. Как видно из графика, τ при температуре жидкого воздуха равно $(2-3)\cdot 10^{-8}$ сек. и достигает значения $6\cdot 10^{-7}$ сек. при комнатной температуре. (Кривая α рис. 3, приведенная для сравнения, схематически показывает обычную зависимость от температуры).

Для снятия точек кривой в интервале от -100 до $+20^{\circ}$ образец помещался в дьюар с охлажденным спиртом, точка при -183° сни-



малась с жидким воздухом. Горизонтальность хода кривой при температурах от -183° и выше на несколько десятков градусов следует из такого опыта; тонкий образец $\text{Сu}_2\text{O}$, прикрепленный к тонкому кусочку алюминиевой фольги (малая теплоемкость!), будучи вынут из дьюара с жидким воздухом, дает в течение достаточно длительного времени такое же τ , как и при -183° . Затем его τ быстро возрастает **. (Заметим, что измерения методом тауметра занимают всего не-

сколько секунд, а контроль неизменности т вообще не требует времени и поэтому может производиться непрерывно.)

мени и поэтому может производиться непрерывно.)

В нашем распоряжении было 5 образцов Cu_2O . Все они показывают аналогичную зависимость τ от температуры. В табл. 1 приведены для них значения τ при 20 и -183° .

4. Аномальная зависимость τ от температуры исключает возможность мономолекулярного механизма люминесценции в Cu_2O . Обращение же к полупроводниковому механизму заставляет немедленно

* Авторы благодарят С. М. Рывкина и О. Б. Орлову за предоставление образцов и О для исследования.

 $[{]m Cu}_2{
m O}$ для исследования. ** Такой же опыт с образцом, охлажденным до —100° и вынутым из дьюара, показывает стремительное возрастание ${
m au}$, хотя скорость нагревания здесь меньше.

обратить внимание на тот факт, что температурный ход подвижности дырок в $\mathrm{Cu}_2\mathrm{O}$ (по данным (4)) весьма близок к температурному ходу величины $1/\tau$ (т. е. скорости релаксации свечения). Тогда замедление релаксации свечения с ростом температуры получает очевидное объяснение: возбужденные в полосу проводимости электроны (или поляроны) движутся в электрическом поле центров, притягиваясь последними, с последующей рекомбинацией и образованием возбужденного центра. Скорость движения электронов к центрам, разумеется, пропорциональна их подвижности u^* и, следовательно, когда с ростом температуры u падает, τ возрастает.

Согласно расчетам Фрелиха и Мотта (5) и экспериментальной кривой Энгельгарта (впрочем, не содержащей точек в интервале — $183 \div -70^\circ$) и должно монотонно возрастать при падении

температуры.

Как мы показали, τ достигает минимального значения и перестает меняться в районе температуры жидкого воздуха. Это вполне естественно объяснить тем, что $\tau_{-183^\circ}(\approx (3-4)\cdot 10^{-8}~{\rm cek.})$ есть время жизни возбужденного центра, т. е. время между актом рекомбинации и актом излучения.

Таким образом, если принять даваемое нами объяснение описан-

ных явлений, следует заключить, что:

1. Свечение Cu_2O является рекомбинационным, но с резко неравным числом рекомбинирующих партнеров (свободных электронов меньше, чем центров). Это вытекает из экспоненциальности релаксации и независимости кинетики от интенсивности возбуждения.

2. Время жизни центра свечения в Cu_2O равно $3-4\cdot 10^{-8}$ сек.

3. При -183° время жизни электрона в полосе проводимости $<3\cdot10^{-8}$ сек. и возрастает до $\approx10^{-6}$ сек. при комнатной температуре.

Поступило 16 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. П. Жу́зе, С. М. Рывкин, ДАН, 77, 241 (1951). ² В. Е. Лошкарев, К. М. Косоногова, ДАН, 54, 125 (1946). ⁸ Н. А. Толстой, П. П. Феофилов, Усп. физ. наук, 41, 44 (1950). ⁴ Е. Engelhard, Ann. d. Phys., 17, 501 1933). ⁵ Н. Fröhlich, N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. (A), 171, 496 (1939).

^{*} Полагаем, что зависимость подвижности дырок и электронов от темперагуры имеет сходный вид.

Доклады Академии Наук СССР 1954. Том XCV, № 1

ГЕОФИЗИКА

6. К. БАЛАВАДЗЕ и Г. Ш. ШЕНГЕЛАЯ

К ВОПРОСУ ОБ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ВЕРТИКАЛЬНОГО ГРАДИЕНТА СИЛЫ ТЯЖЕСТИ

(Представлено академиком Г. А. Гамбурцевым 25 XII 1953)

Измерение величины второй вертикальной производной потсициала силы тяжести $\partial^2 u/\partial z^2 = \partial g/\partial z$ имеет важное значение для решения некоторых задач геофизики, геодезии и геологии. Ряд авторов ($^{1-3}$) посвятил свои исследования разработке теории приборов для измерения этой величины, однако построение самого прибора соответствующей чувствитель-

ности оказалось делом технически очень трудным.

В последнее время некоторыми авторами высказывалась мысль об использовании высокочувствительных гравиметров для определения вертикального градиента $\partial g/\partial z$. Этот метод основан на измерении разности силы тяжести ∂g в двух сопряженных пунктах, расположенных по отвесной линии и отстоящих друг от друга на расстояние ∂h . В этом направлении нам известны работы Хаммера (4) и Тиссена (5). Первый из них в своих экспериментах исходил из больших разностей высот ∂h ($\approx 138-290$ м), а второй — из малых значений ∂h (25—150 см). Однако эти эксперименты не дали желаемых результатов, поскольку в опытах Хаммера не был обеспечен надлежащим образом учет влияний магнитного поля и окружающих масс, а Тиссен оперировал с данными измерений ∂g , численные значения которых в большинстве случаев не выходили за пределы точности измерений.

В 1951—1952 гг. нами были выполнены опытные измерения вертикального градиента силы тяжести в полевых условиях на территории Грузин-

ской ССР при помощи кварцевого гравиметра системы Норгард *.

Методика полевых наблюдений

При использовании гравиметра для определения вертикального градиента силы тяжести к точности измерения ∂g предъявляются тем большие требования, чем меньше величина ∂h , и наоборот. Для достижения необходимой точности в определении ∂g наблюдения с гравиметром следует проводить в условиях, при которых, с одной стороны, возможно производить измерения ∂g с высокой точностью, а с другой, влияние температуры и окружающих масс минимально. Для обеспечения этих требований необходимо:

а) Проводить наблюдения с кварцевым гравиметром, термостатиро-

ванным на температуру полной компенсации.

б) Брать отсчеты по гравиметру особенно тщательно, для чего оптика прибора, наряду со всей его измерительной системой, должна находиться в безукоризненном состоянии.

в) Проводить наблюдения при совершенно спокойной погоде на устойчивых высоких вышках, в каждой серии наблюдений внизу—

^{*} В работе принимали участие тт. Г. Г. Абашидзе и В. А. Кузиванов.

наверху — внизу. На каждом пункте надо иметь не менее 3—5 серий наблюдений, в надежности которых следует удостовериться сразу же после производства наблюдений.

г) Систематически производить повторные измерения на наиболее

устойчивых вышках с целью контроля работы прибора.

Разность высот ∂h можно определить при помощи единой стальной ленты, что обеспечивает точность измерения не меньше \pm 1,0 см.

Результаты измерений

Определение $\partial g/\partial h$ на исследуемой территории выполнено в 19 пунктах, где имелись железные вышки высотой от 14,13 до 44,96 м. Вышки

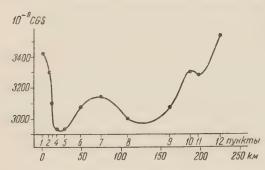


Рис. 1. Кривая изменения $\partial g/\partial h$ вдоль Черноморского побережья

эти расположены в равнинных местностях и поправка за влияние рельефа не превышала + 0,15 мгл.

Гравиметр № 1002, служивший при этих измерениях, не был термостатирован, но путем ряда искусственных приемов удавалось создавать для него наиболее выгодный температурный режим, а именно, медлепное изменение температуры в приборе за время наблюдений при среднем ее значении, колеблющемся вокруг значения температуры полной компенса-

ции, равной 24.5° . Средний температурный градиент во время одного серии наблюдений не превышал ± 0.3 градус/час. Благодаря этому поправки за температуру редко превышали 0.2 мгл.

Результаты полевых измерений величин ∂g , ∂h и $\partial g/\partial h$ даны в табл. 1.

Таблица 1

Результаты измерения вертикального градиента силы тяжести

1 A M C C I H					
ду мгл	∂h m	$rac{\partial oldsymbol{g}}{\partial \cdot i}$ мгл/м	Δ $\frac{\partial g}{\partial \tilde{n}}$ мгл/м		
+ 5,28±0,03 + 5,12±0,05 + 4,45±0,03 +11,98±0,02 + 8,83±0,06 +13,21±0,03 + 4,88±0,07 + 4,69±0,06 + 4,80±0,05 + 4,75±0,05 + 4,98±0,09 +14,41±0,05 +13,38±0,06 +12,68±0,02 +13,42±0,08 + 6,61±0,08 +12,34±0,14	15,43 15,49 14,27 40,45 30,46 43,26 15,47 15,54 14,13 15,38 15,34 14,36 43,96 41,04 40,34 41,00 20,44 41,58	$\begin{array}{c} +0,3422\pm0,0019\\ +0,3305\pm0,0035\\ +0,3119\pm0,0021\\ +0,2925\pm0,0005\\ +0,2940\pm0,0018\\ +0,3054\pm0,0007\\ +0,3154\pm0,0013\\ +0,3269\pm0,0045\\ +0,3319\pm0,0039\\ +0,3251\pm0,0033\\ +0,3290\pm0,0033\\ +0,3290\pm0,0033\\ +0,3278\pm0,0011\\ +0,3258\pm0,0011\\ +0,3113\pm0,0005\\ +0,3259\pm0,0020\\ +0,3234\pm0,0039\\ +0,2957\pm0,0034\\ \end{array}$	+0,0336 +0,0219 +0,0033 -0,0161 -0,0146 -0,0032 +0,0068 +0,0183 +0,0233 +0,0155 +0,0204 +0,0381 +0,0192 +0,0172 +0,0173 +0,0173 +0,0173 +0,0148 -0,0129		
$+6,26\pm0,04$	20,71	$+0,2982 \pm 0,0019$	-0,0104		

В ней же приведены значения аномалий вертикального градиента силы тяжести $\Delta \frac{\partial g}{\partial h} = \frac{\partial g}{\partial h} - \frac{\partial \gamma}{\partial n}$, где $\frac{\partial \gamma}{\partial n}$ — нормальный вертикальный градиент; равный 0,3086 мгл/м.

Как видно из табл. 1, точность определения ∂g варьирует от ± 0.03 до ± 0.14 мгл, а $\partial g/\partial h$ от 0.0005 до ± 0.0053 мгл/м, причем наименьшая точность $\pm (0.0033-0.0053)$ мгл/м относится к измерениям, произведенным на низких вышках ($\partial h < 30$ м).

Измеренные величины вертикального градиента силы тяжести варьируют в широких пределах — от 0,2925 до 0,3467 мгл/м, а его аномалии

от -0.0161 до +0.0381 мгл/м.

Наибольшее число пунктов, указанных в табл. 1, расположено вдоль Черноморского побережья, что позволяет построить кривую $\partial g/\partial h$ по этим пунктам (см. рис. 1). Ход этой кривой отражает, главным образом, особенности не глубинной, а поверхностной геологии. Это обстоятельство подтверждается нашими исследованиями, которые показывают, что аномалия вертикального градиента силы тяжести, вызваниая влиянием глубинных масс, значительно меньше по величине и характеризуется не большим диапазоном изменения, чем аномалия, вызванная вышележащими локальными аномальными массами. В этом последнем случае величина аномалии вертикального градиента, при прочих равных условиях, зависит от формы, массы и местоположения пункта наблюдения относительно этой массы.

Таким образом, измеренные при помощи гравиметра аномальные величины $\Delta \frac{\partial g}{\partial h}$ представляют интерес исключительно с точки зрения разведки поверхностных аномальных масс и не могут быть использованы для целей приведения силы тяжести к уровню моря, как это предполагают некоторые авторы (3).

Институт геофизики Академии наук Груз.ССР Поступило 13 VII 1953

ШИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. А. Садовский, Тр. ИПГ, 6 (1930). ² G. Schmerwitz, Zs. f. Geophys. 7 (1931). ³ Н. Нааіск, В. Zs. angew. Geophys., 9, No. 2 (1941). ⁴ S. Наттег, Trans. Amer. Geophys. Un., 72, Apr. (1938). ⁵ St. Thissen, B. Zs. angew. Geophys., 11, No. 1 (1944).



Доклады Академии Наук СССР 1954. Tom XCV, № 1

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Действительный член АН БССР С. И. ГУБКИН и Л. Т. МЕНДЕЛЕЕВ

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ СТРУЖКИ. ПОЛУЧАЕМОЙ ПРИ РЕЗАНИИ МЕТАЛЛОВ, МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА

Для того чтобы понять природу резания металла, необходимо изучить структуру металла в процессе самого резания. Однако изучение структуры металла непосредственно в очаге деформации связано с целым рядом технических затруднений. Между тем, известное представление об явлениях, имеющих место в очаге деформации, может дать структура срезаемой стружки. Изучив структуру срезаемой стружки, можно уточнить целый ряд методических моментов, которые будут необходимы в дальнейшем для изучения структуры металла непосредственно в самом очаге деформации.

С целью получения необходимых представлений о структуре стружки, получаемой при токарной обработке, нами было произведено исследование структуры стружки меди, алюминия, латуни Л59 и стали 45. Срезание стружки путем токарной обработки производилось при следующих условиях: примененные резцы имели углы резания +30, 0 —20°; линейная скорость резания изменялась от 25 до 3768 м/мин, что отвечало изменению числа оборотов от 20 до 3000 в минуту; подача изменялась от 0,2 до

1,6 мм/об; глубина резания изменялась от 1 до 6 мм.

Срезаемая стружка попадала в воду непосредственно после среза с целью фиксации ее структуры. Затем из стружки, в соответствии с обычной методикой рентгеноструктурного анализа, изготовлялись темплеты, которые подвергались исследованию по схеме Дебая.

Наиболее интересные результаты показало исследование стружки. Оказалось, что в зависимости от режима резания структура медной стружки может быть самой различной. Так, при положительных углах резания и при любом варианте примененных в настоящей работе указанных выше режимов имеет место деформированная структура без каких-либо признаков разупрочнения, т. е. без следов рекристаллизации и возврата (см. рис. 1 а).

В случае применения резцов с углом резания 0 и -20° картина резко изменяется. Например, при угле резания 0° в диапазоне скоростей, соответствующих 20-256 об/мин, при подаче 0,2 мм/об и глубине резания 1 мм имеет место деформированная структура без следов рекристаллиза-

ции, но с признаками возврата (см. рис. 1 б).

При резании меди резцами 0 и —20° при скоростях от 564 до 1100 об/мин, глубине резания от 1 до 4 мм и подаче от 0,2 до 0,8 мм/об имеет место вполне рекристаллизованная структура (см. рис. 1 в).

При резании меди с углами резания 0 и —20° при скоростях резания, начиная от 564 об/мин и выше, при глубинах и подачах, не удовлетворяющих ранее указанным, имеет место рекристаллизованная структура со следами упрочнения. При этом при скоростях около 3000 об/мин наблюдается рекристаллизованная структура со следами упрочнения при любых подачах и глубинах, принятых в настоящем исследовании (см. рис. 1 г).

73

Таким образом, получается, что при повышении скорости резания от минимального числа оборотов до максимального при углах резания 0 и —20° деформированная структура без следов рекристаллизации, но с признаками возврата сменяется рекристаллизованной структурой, а затем рекристаллизованной структурой со следами упрочнения. Такой ход изменения структуры можно объяснить тем, что при очень высоких скоростях резания рекристаллизация уже не успевает пройти в процессе самого резания.

При исследовании алюминия, независимо от режимов резания, наблюдалась структура неполностью рекристаллизованная со следами упроч-

нения.

Если при резании меди при всех режимах резания наблюдалась сливная стружка, то при резании алюминия имела место ступенчатая стружка и даже стружка скалывания при больших глубинах резания. Безусловно, такие свойства, как скорость рекристаллизации, теплопроводность и механизм стружкообразования, отразились на структуре алюминиевой стружки.

Это заключение еще в большей степени подтверждается исследованием латунной стружки, которая во всех случаях, «будучи стружкой скалывания», показала деформированную структуру без каких-либо при-

знаков разупрочнения.

Наконец, исследование стальной стружки при всех режимах резания показало отсутствие каких-либо признаков текстуры при наличии весьма

измельченного зерна.

На основе проведенного исследования можно сделать общее заключение о том, что структура деформированной стружки управляется теми же закономерностями, как и структура металла, деформированного путем пластической деформации без снятия стружки (ковкой, прокаткой, штамповкой) (1, 2).

Таким образом, в основе процесса резания лежит механизм пластической деформации, который управляется теми же закономерностями, какими управляется механизм деформации при обработке металлов

давлением.

Физико-технический институт Академии наук БССР Поступило 30 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. Ф. Бахметев, М. Д. Воздвиженский и др., Тр. ВИАМ, в. 1 (1933).
 ² С. И. Губкин, Теория обработки металлов давлением, 1947.

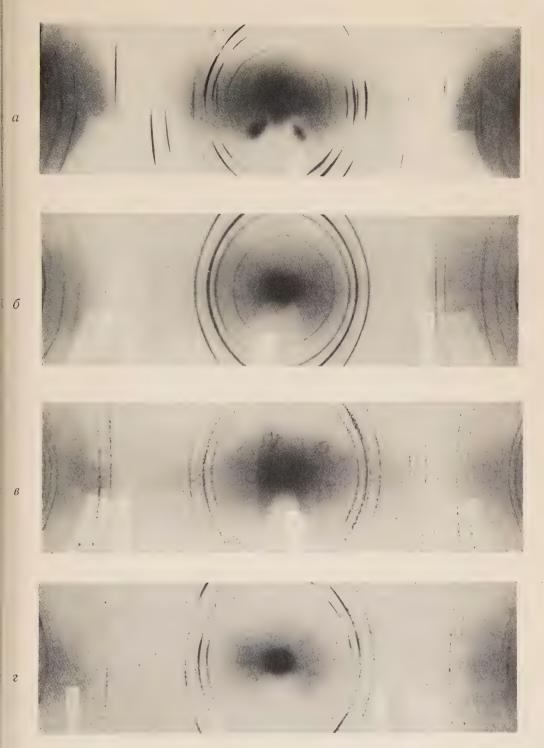


Рис. 1. Рентгенограммы медных стружек. a — получены при 1100 об/мин, подача 1,6 мм/об, глубина резания 6 мм, угол резания 30° ; δ — 20 об/мин, подача 0,2 мм/об, глубина резания 1 мм, угол резания 0° ; ϵ — 564 об/мин, подача 0,2 мм/об, глубина резания 4 мм, угол резания 0° ; ϵ — 3000 об/мин, подача 0,2 мм/об, глубина резания 1 мм, угол резания 0°



ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Б. И. ПИЛИПЧУК

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ШКАЛА Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

(Представлено академиком П. И. Лукирским 9 XII 1953)

На 9-й Генеральной конференции по мерам и весам в октябре 1948 г. была принята 3-я резолюция, содержащая следующий пункт: «2. Консультативный комитет признает принцип абсолютной термодинамической шкалы, основанной на единственной опорной точке — в настоящее время на тройной точке чистой воды, абсолютная температура которой будет приписана впоследствии. Введение этой новой шкалы не отражается на применении международной шкалы, которая остается рекомендуемой практической шкалой» (10). Несколько ранее, в июле 1948 г., почти такая же резолюция была принята Международным союзом чистой и прикладной физики (9).

Заслугу введения нового определения температурной шкалы зарубежная печать приписывает Джиоку (4). На самом же деле температурная шкала, основанная на одной опорной точке, была впервые предложена Д. И. Менделеевым еще в 1873 г. под названием «метрическая система измерения температур» и явилась одним из результатов его капитальной

работы по изучению упругости газов.

Первое сообщение «о необходимости и пользе» предлагаемой новой системы Д. И. Менделеев сделал на заседании Русского химического общества 13 декабря 1873 г., второе сообщение — «о том, что сделано им по поводу его работы над упругостью газов, для точного измерения температур» — на 14-м очередном собрании Физического общества при С-Петербургском университете, состоявшемся 20 декабря 1873 г. Протоколы заседаний были опубликованы в Журнале Русского химического общества и Журнале Русского физического общества в 1874 г. (5, 6). Перевод первого сообщения в том же году появился в Отчетах Немецкого химического общества (8). Известный русский термохимик В. Ф. Лугинин поместил в 1874 г. в Бюллетене Парижского химического общества краткий реферат о работе Д. И. Менделеева (2).

Д. И. Менделеев отчетливо понимал и сформулировал преимущества

предлагаемой им новой температурной шкалы:

а) Д. И. Менделеев считал наличие двух опорных точек шкалы причиной, затрудняющей повышение точности термометрических измерений:

«...Рассматривая ныне употребляемые системы определения температур, где две точки определяются таянием льда и кипением воды, а подразделения воздушным термометром, г. Менделеев указал на то, что такая система не только затрудняет все термометрические определения, но и делает их мало точными и сомнительными...» (6).

б) Д. И. Менделеев предложил шкалу, осуществляемую газовым

термометром с единственной опорной точкой:

«...Менделеев предлагает, по крайней мере для чисто научных работ, новую «метрическую» систему определения температур. Приняв водород под давлением в 1000 граммов на кв. сантиметр при температуре таяния льда за исходную точку, должно назвать метрическим градусом $\left(\frac{\hat{}}{m}\right)^1$ такое повышение температуры, которое увеличивает упругость газа на 1 грамм на кв. сантиметр площади...» (6).

75

В примечании Д. И. Менделеев разъясняет:

«¹ Один градус Цельсия = 3,667 такого метрического градуса; $0^{\circ} \coprod = 1000 \frac{\hat{}}{m}; 100^{\circ} \coprod = 1366,7 \frac{\hat{}}{m}$ (возможны и другие метрические системы температур)».

Это примечание особенно ценно для правильного понимания предложения Д. И. Менделеева. Из примечания становится ясно: во-первых,

в) метрическая система должна быть отнесена к числу абсолютных шкал, так как начало отсчета у нее совпадает с абсолютным нулем: $0 = -T_0^{\circ}C$ (для T_0 тогда Д. И. Менделеев принимал число 272,8° вместо современного значения 273,2°); во-вторых, что

г) один метрический градус равен $T_0/1000~(=0,2728^\circ~\mathrm{C}$ в соответствии с принятым значением $T_0~(^5)$); в-третьих, что

д) не настаивая на обязательном выборе приращения давления на 1 Г/см² для определения других метрических шкал, Д. И. Менделеев тем самым высказывает мысль о возможности приписать любое условное числовое значение единственной опорной точке своей системы. (Второй опорной точкой служит, очевидно, абсолютный нуль.)

е) В конце сообщения Д. И. Менделеев перечисляет преимущества

своей шкалы:

«...При этой системе облегчаются все расчеты с газами (она «отвечает механической теории» газов, как было сказано в первом сообщении. — Б. П.), избегает другая точка (кипения воды) ны нешних систем (разрядка моя. — Б. П.) и термометрия вводится в общую для измерений метрическую систему. Практическое значение предлагаемой системы очевидно для точного определения обыкновенных температур, что особенно важно при точных физических определениях и особенно в калориметрии...» (6).

Д. И. Менделеев придавал своему предложению большое значение, как это показывает следующая выписка из «Списка моих сочинений (1):

«...Два и три раза подчеркнуто то, что я считаю более важным....

Заметки

Список

1874. Считаю эту формулу (мною данную) существенно важною в физико-химическом смысле. Особого оттиска не имею — надо смотреть в журнале. 78. Общая формула газов (³,⁷)

APV = KM(C + t)Протоколы Физического общества 17 сентября 1874 г. Журн. Русск. ф.-х. Протоколы общества общ., т. 6—12

1874. Считаю эту свою работу многозначительной, но нигде ее не развил, а потому предполагаю к ней возвратиться — когда успею (14 февраля 1899 г. писал).

80. О водородном и нефтяном

метрических термометрах 1874. См. в «Журнале Русского химического общества». Химический отдел, т. 6, раде 8. См. Журнал Физического общества, т. 6, раде 10 — еще лучше

Всесоюзный научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева

Поступило 30 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Сборн. Архив Д. И. Менделеева, 1, 1951, стр. 61. ² W. Louguinine, Bull. Soc. Chim. de Paris, 21, 302 (1874). ³ В. И. Голоушкин, УФН, 45 (4), 620 (1951). ³ W. F. Giauque, Nature, 143, 623 (1939). ⁵ Д. И. Менделеев, ЖРФХО, ч. хим., 6, 1, в 1, 10 (1874). ⁷ Д. И. Менделеев, ЖРФХО, ч. хим., 11, 1, в. 7, 208 (1874). ⁸ A. Kuhlberg, Ber., 7 (1874). ⁹ Procès-Verbaux CIPM, 21, 41 (1948). ¹⁰ C. R. des séances de la IX Conférence générale des poids et mesures, 55 (1948).

химия

Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ, А. Л. ЛИБЕРМАН, Т. Ф. БУЛАНОВА, В. Т. АЛЕКСАНЯН и Х. Е. СТЕРИН

О КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ н-ГЕПТАНА И н-ОКТАНА В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНИРОВАННОГО УГЛЯ

В 1937 г. Ю. К. Юрьев и П. Я. Павлов (1) наблюдали, что при трехкратном пропускании *н*-октана в токе водорода над платинированным углем (20% Pt), приготовленным по Н. Д. Зелинскому (2), при 310° с объемной скоростью 0,15—0,20 имело место повышение удельного веса и показателя преломления продукта реакции и расширение пределов его кипения. Авторы не обнаружили в катализате ни непредельных, ни ароматических соединений, но нашли в нем около 15% углеводородов изостроения. Отсюда был сделан вывод, что в условиях дегидрогенизационного катализа по Зелинскому *н*-октан способен изомеризоваться в углеводороды разветвленного строения; этот вывод позднее не раз повторялся в литературе (см., например, (3)), хотя характер наблюдавшихся в присутствии платинированного угля изменений *н*-октана никем более подробно не изучался.

Весьма существенным этапом предложенного недавно способа исследования индивидуального состава бензинов прямой гонки (4) является каталитическая дегидрогенизация шестичленных нафтенов; поэтому было бы очень важно выяснить, насколько избирательный характер имеет эта реакция при соблюдении условий, рекомендуемых для исследования бензинов, и, в частности, не подвергаются ли изомеризации имеющиеся в бензине парафиновые углеводороды, что искажало бы результаты ана-

лиза.

Необходимо отметить, что условия дегидрогенизации шестичленных нафтенов, применяемые при исследовании индивидуального состава бензинов, сильно отличаются от тех, в которых Юрьев и Павлов подвергали превращению н-октан. При исследовании бензинов дегидрогенизация ведется без газа-носителя при 300° и объемной скоростью около 1,0; катализатор состоит из платины, нанесенной на активированный уголь, причем к платине добавляется около 10% железа (т. е. 2% от веса всего катализатора), чтобы уменьшить активность катализатора по отношению

к гидрогенолизу пятичленных нафтенов (4).

Желая выяснить более подробно, каким именно превращениям могут подвергаться парафиновые углеводороды в условиях, близких к условиям Юрьева и Павлова, и будут ли эти углеводороды изменяться в условиях, применяемых при исследовании индивидуального состава бензинов, мы подвергли н-гептан и н-октан контакту с тремя платиновыми катализаторами. Катализатор № 1 готовился по Зелинскому и Туровой-Поляк (²) и содержал 20% платины на активированном угле; н-гептан и н-октан пропускались над ним, каждый над отдельной порцией катализатора, последовательно по 3 раза при 310° и с объемной скоростью 0,15—0,20. Катализатор № 2 также содержал 20% платины на активированном угле, но готовился в условиях, несколько отличных от указанных Зелинским и Туровой-Поляк; н-гептан и н-октан пропускались над ним при 300° один раз с объемной скоростью около 1, а затем с объемной скоростью около 0,3. Катализатор № 3 содержал 20% платины и 2% железа на активированном угле; н-гептан и н-октан пропускались над ним в тех же условиях,

что и над катализатором \mathbb{N}_2 2. Активность всех трех катализаторов по циклогексану оказалась приблизительно одинаковой и высокой; при 300° и объемной скорости 0.9-1.0 они дегидрировали этот углеводород на 90-93%; по окончании опытов активность оказалась почти не изменившейся.

Результаты опытов получились следующие. Продукты, полученные с катализатором № 1, содержали немного непредельных и 4—5% ароматических углеводородов. Дезароматизированные остатки кипели в довольно широких пределах и, судя по удельным рефракциям, а также по анилиновым точкам, содержали циклические углеводороды. Изучение спектров комбинационного рассеяния света показало, что в продуктах превращения и-гептана и и-коктана имеются как парафиновые углеводороды разветвлен-

ного строения, так и гомологи циклопентана (около 10%).

В условиях, применяемых для исследования индивидуального состава бензинов прямой гонки, из *н*-гептана и *н*-октана образуются небольшие количества непредельных (меньше 2%) и ароматических (около 1%) углеводородов; остатки после удаления их из продуктов реакции почти не отличаются по свойствам от исходных *н*-гептана или *н*-октана. Таким образом, в этих условиях парафиновые углеводороды не подвергаются сколько-нибудь заметным изменениям; при исследовании бензинов комбинированным методом необходимо строго придерживаться рекомендованных условий дегидрогенизации.

Экспериментальная часть

Исходные углеводороды. *н*-Гептан имел т. кип. $98,8-98,9^\circ$ (760 мм), $n_D^{\circ \circ}$ 1,3877, $d_A^{\circ \circ}$ 0,6840, анилиновую точку $69,4^\circ$; *н*-октан — т. кип. $125,6-125,7^\circ$ (760 мм), $n_D^{\circ \circ}$ 1,3975, $d_A^{\circ \circ}$ 0,7027, анилиновую

точку 71,75°.

Условия проведения опытов и методика исследования продуктов реакции. Опыты велись без газа-носителя в стеклянной трубке диаметром 13 мм, помещенной в трубчатую каталитическую печь. Длина слоя катализатора составляла 40 см, объем 45 см³. В опыт через трубку пропускалось около 50 мл углеводорода (33,4— 35,1 г). В катализатах (после трехкратного контактирования с катализатором № 1 и после однократного с катализаторами №№ 2 и 3) определялись показатель преломления и удельный вес, анилиновая точка, бромное число и находилось содержание непредельных и ароматических углеволородов. Эти углеводороды удалялись из катализатов хроматографической адсорбцией на силикагеле; в остатках снова определялись показатели преломления, удельные веса и анилиновые точки. На основании аддитивности удельных рефракций можно было приблизительно судить о содержании алициклических углеводородов в дезароматизированных остатках. Пользуясь ректификационной колонкой в 80 теоретических тарелок, можно было разделить дезароматизированные остатки на фракции, которые исследовались как по физическим свойствам, так и на основании их спектров комбинационного рассеяния.

Таблица І

Mene	Исходн. углеводород	T-pa B °C	Объемн. скорость	Пропу-	Вых катал		n_D^{20}	d_4^{20}	Анилин. точка в °C	Бромн.		ержа- в ⁰ / ₀ арома- тики
1	н-Гептан .	310	0,15-0,20	33,6	28,9	85,9	1,3957	0,7034	61,3	1,73	1,1	4 5
,6	н-Октан .	310	0,15-0,20	35,1	30,7	88,3	1,4061	0,7191	63,7	2,72	1,9	45

Результаты опытов с катализатором № 1 сведены в табл. 1. Свойства дезароматизированных катализатов даны в табл. 2.

K статье Б. А. Казанского, А. Л. Либермана T. Ф. Булановой, В. T. Алексанян u X. E. Стерина, стр. 77

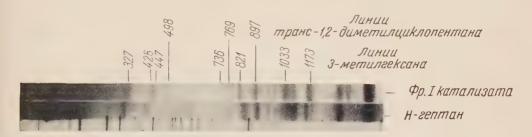


Рис. 1. Сравнение спектров фракции I катализата и исходного μ -гептана. Внизу — спектр железа

К статье Р. Л. Мерклина, стр. 155

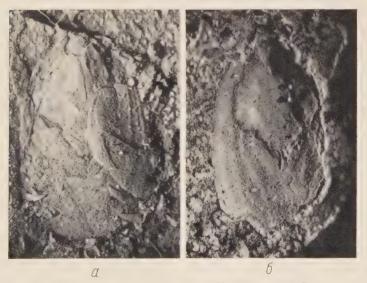


Рис. 1. Lingula menneri nov. sp.; м. Казах, конкский горизонт. *a* — № 842/39-1, вид снаружи; *б* — № 842/39-2, вид изнутри



Вычисленное по удельной рефракции содержание циклических углеводородов в катализатах составляет 10—11%. Для более подробного выяснения характера происшедших изменений катализаты были разогнаны на колонке в 80 теоретических тарелок и для отдельных фракций

были сняты спектры комбинационного рассеяния света. Результаты разгонки катализата н-гептана приведены в табл. 3. Спектр фракции 78,0—95,0° существенно отличается от спектра исходного углеводорода (см. рис. 1). Его размытость свидетельствует о сложном составе фракции. Полуколичественный анализ спектра * позволил установить, что во

Nine onlarob	Исходн, углево- дород	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилинь точка в ° С	Соцерж. алициклич. углевоцоро- дов, в %
1	н-Гептан	1,3907	0,6917	66,5	10—11

н-Октан . . . 1,3999 0,7101 68,6 10—11

Таблица 2

фракции содержится 10—15% транс-1,2-диметилциклопентана (линий 498, 769, 897 см⁻¹), 30—50% 3-метилгексана (линия 327, 428, 447, 736, 821, 1033, 1173 см⁻¹) и лишь 20—30% *н*-гептана. Не исключено также присутствие 2-метилгексана, 3-этилпентана и 2,3-диметилпентана, однако их суммарное содержание не превышает, повидимому, 15%.

Спектр фракции 78,0—95,0°: Δν (см⁻¹): 227 (0, ш), 243 (1, ш), 281 (0, ш), 290 (0, ш), 310 (3, ш), 327 (2, ш), 338 (0), 368 (0), 380 (1),

Таблица 3 Содерж. Пределы кипе-ния в °C при 760 мм NaNa Анилин. точка d_{L}^{20} алисиклич. Bec B r углеводородов в ⁰/о фракций в °С 78,0-95,0 2,3 2,25 1,3908 0,6953 64,3 20-21* 95,0—97,2 97,2—98,6 1,3899 2 3 0,6915 67,2 14 - 151,3886 0.6870 68,4 5-7 1,3876 4 98,6-98,7 5,15 0.6844 69,2 0-20,6963 64,9 15-16 7,0 Остаток 1,3927 1,1 Потери

397 (0), 428 (2, ш), 447 (2, ш), 498 (4), 517 (0), 554 (0), 595 (0), 609 (1), 669 (0), 708 (1), 736 (2), 769 (4), 798 (0), 825 (5), 849 (1), 872 (1), 897 (6), 932 (2), 957 (2), 985 (2), 1033 (5), 1051 (4), 1080 (5), 1112 (0), 1144 (6, ш), 1176 (6, ш), 1204 (0), 1218 (0), 1243 (0), 1277 (2), 1303 (6, ш), 1338 (2), 1354 (2).

Во фракции 95,0—97,2° еще вполне заметны яркие линии транс1,2-диметилциклопентана, однако его содержание ниже, чем в предыдущей фракции. Наоборот, содержание *н*-гептана здесь значительно выше (70—80%). Еще меньше отличается от чистого *н*-гептана фракция 97,2—98,6°. Фракция 98,6—98,7° оптически не исследовалась; судя по есконстантам, она представляет собою чистый *н*-гептан. В остатке, повидимому, содержится этилциклопентан, однако точно установить его
наличие не удается, так как его яркие линии совпадают с линиями *н*-гептана.

Результаты разгонки катализата *н*-октана приведены в табл. 4. При спектральном исследовании фракций катализата *н*-октана в остатке были обнаружены слабые линии, которые можно приписать *н*-пропилниклопентану и цис-1-метил-2-этилциклопентану.

^{*} По данным спектрального анализа 10—15%.

^{*} В данном случае анализ не может претендовать на обычную для спектрального метода точность ввиду малого объема исследованных фракций.

№№ фракций	Пределы кипения в °C при 760 мм	Весвг	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилин. точка в °C	Содерж. алициклич. уг леводо родов в %
1 2 Остаток Потери	77,7—125,3 125,3—125,5 125,5—127,8*	6,3 3,3 8,5 1,8	1,4011 1,3977 1,4012	0,7136 0,7034 0,7116	66,2 71,3 68,6	17—20 0—2 10—11

^{*} Перегнано из колбы Вюрца.

Результаты опытов с катализаторами №№ 2 и 3 приведены в табл. 5.

Таблица 5

опытов	Исходн. углево-	тали-	ပ	Pe	лено, г	Выход	ата		n_D^{20} d_{4}^{20}	число	Содер		
News on	дороц	Nene Kat Satopob	Т-ра в	Объемн.	Пропушено,	r	%	n _D	a4	Анилин точка в	Бромн.	непре-	арома- тики
2 3 4 5 7 8 9	н-Гептан н-Гептан н-Гептан н-Гептан н-Октан н-Октан н-Октан н-Октан	2 2 3 3 3	300 300 300 300 300 300 300 300	0,3 1,0 0,3 1,0 1,0	33,4 33,6 33,4 33,0 35,1 35,1	31,5 31,4 30,6 34,5 34,2	94,0 92,7 98,3 97,5	1,3887 1,3883 1,3885 1,3988 1,3985	0,6858 0,6862 0,6849 0,6852 0,7040 0,7036 0,7039	68,5 69,1 69,0 70,8 71,3	1,56 1,83 1,53 2,54 2,64	0,9 1,1 0,9 1,8 1,8	1 1 1 1 1 1 1 1 1

Таблица 6

№№	Исходн, углеводород	Пределы кипения в °C при 760 мм	n_{D}^{20}	d ₄ ²⁰	Анилин. точка в °C
2 3 4 5 7 8	н-Гептан н-Гептан н-Гептан н-Октан н-Октан	95,0— 98,7* 98,3— 98,8** 98,3— 98,8** 124,0—125,65* 124,9—125,9** 125,0—126,0**	1,3878 1,3976 1,3975	0,6846 0,6850 0,6843 0,6843 0,7032 0,7030 0,7034	69,4 69,05 69,35 69,2 71,6 71,4 71,4

^{*} Перегнано на колонке в 40 теоретических тарелок.

После удаления из катализатов ароматических и непредельных углеводородов на силикагеле получились остатки, мало отличающиеся по свойствам от исходных углеводородов, как это видно из табл. 6.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского и Комиссия по спектроскопии Академии наук СССР

Поступило 9 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. К. Юрьев, П. Я. Павлов, ЖОХ, 7, 97 (1937). ² Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк, Избр. тр. Н. Д. Зелинского, 2, изд. АН СССР, 1941, стр. 150, 224. ⁸ G. Egloff, G. Hulla, V. Komarewsky, Isomerization of Pure Hydrocarbons, N. Y., 1942, p. 42; S. J. Green, J. Inst. Petroleum, 28, 179 (1942). ⁴ Г.С. Ландсберг, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, 100 (1951).

^{**} Перегнано из колбы Фаворского.

ХИМИЯ

ГИЛЬМ КАМАЙ и Н. А. ЧАЛАЕВА

ДЕЙСТВИЕ ХЛОРИСТОГО АЦЕТИЛА И УКСУСНОГО АНГИДРИДА НА АЛКИЛЬНЫЕ ЭФИРЫ α-МЕТОКСИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬМЫШЬЯКОВИСТОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 25 XII 1953)

В литературе имеется значительное число работ (1), посвященных исследованию реакции взаимодействия галоидангидридов карбоновых кислот с простыми алкильными и смешанными циклическими эфирами фосфористой кислоты.

Установлено, что алкильные эфиры фосфористой кислоты с галоидацилами реагируют подобно галоидалкилам по общеизвестной

схеме Арбузова:

$$R'$$
 - COHLG + P $\stackrel{OR}{\longrightarrow}$ $\stackrel{R'$ - CO $\stackrel{OR}{\longrightarrow}$ $\stackrel{OR}{\longrightarrow}$ $\stackrel{R'}{\longrightarrow}$ $\stackrel{OR}{\longrightarrow}$ $\stackrel{OR}{\longrightarrow}$ $\stackrel{R'}{\longrightarrow}$ $\stackrel{OR}{\longrightarrow}$ $\stackrel{$

Смешанные циклические эфиры фосфористой кислоты в аналогичных условиях вступают в реакцию двояко: с размыканием цикла или без размыкания:

$$R'-COHIG + CH_{2}-OCH_{3} \\ CH_{2}-OCH$$

Недавно доказано (²), что при взаимодействии эфиров сурьмянистой кислоты с хлористым ацетилом образуется алкоксидихлорстилбины по уравнению:

 $(RO)_3Sb + 2CH_3 - COCl = ROSbCl_2 + 2CH_3 - COOR$

Данные о действии на алькильные и циклические эфиры мышьяковистой кислоты галоидацилов в литературе отсутствуют. Поэтому нам казалось не лишенным интереса, хотя бы для сравнения с вышеуказанными реакциями, произвести изучение реакции взаимодействия некоторых эфиров а-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты с хлористым ацетилом.

81

Проведенные нами опыты по взаимодействию *н*-бутилового, *н*-гексилового и *н*-гептилового эфиров α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты с хлористым ацетилом показали, что между ними идет обменная реакция с выделением значительного количества тепла, образованием соответствующего ацетата и хлорангидрида α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты по уравнению:

$$\begin{array}{c} \operatorname{CH_2-OCH_3} & \operatorname{CH_2-OCH_3} \\ \operatorname{CH-O} \\ \operatorname{I} \\ \operatorname{CH_2-O} \end{array} \\ \operatorname{AS-OR+CH_3COCl} = \begin{array}{c} \operatorname{CH_2-OCH_3} \\ = \operatorname{CH-O} \\ \operatorname{CH_2-O} \end{array} \\ \operatorname{AS-Cl+CH_3-COOR} \\ \operatorname{CH_2-O} \end{array}$$

В связи с последней реакцией представляло интерес изучение реакции взаимодействия алкильных эфиров α-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты с уксусным ангидридом.

В результате поставленных опытов было выяснено, что алкильные эфиры α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты реагируют с уксусным ангидридом при нагревании с образованием соответствующих эфиров уксусной кислоты и моноацетильного производного α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OCH}_3\\ | \\ \text{CH}-\text{O}\\ | \\ \text{CH}_2-\text{O} \end{array} \\ \text{As}-\text{OR} + \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CO}\\ | \\ \text{CH}_3-\text{CO} \end{array} \\ \text{CH}_2-\text{O} \\ \text{CH}_2-\text{O} \end{array} \\ \text{As}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3\\ \text{CH}_3-\text{CO} \\ \text{CH}_2-\text{O} \end{array} \\ + \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{COOR}\\ | \\ \text{CH}_3-\text{CO} \\ \text{CH}_3-\text{CO} \\ \text{CH}_3-\text{CO} \end{array} \\ \text{CH}_3-\text{CO} \\$$

Полученный нами ацетат представляет собой маслянистую жид-кость с запахом уксусной кислоты. Водой легко гидролизуется.

Экспериментальная часть

Исходные вещества, алкильные эфиры α -метоксипропиленгли кольмышьяковистой кислоты нами описаны ранее (3). n-Гептиловый эфир α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты был синтезирован впервые аналогично другим. Т. кип. 156—158° при 12 мм, d_n^{20} 1,2137; n_D^{20} 1,4691; найдено MR_D 67,43; вычислено для $C_{11}H_{23}O_3As$ MR_D 67,90.

Действие хлористого ацетила на алкильные эфиры α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты. Опыт 1. В перегонную колбу Арбузова взято 18,8 г κ -бутилового эфира α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты и через капельную воронку прибавлено 6,0 г хлористого ацетила. При этом температура реакционной смеси постепенно поднялась от 20 до 77° Далее содержимое колбы нагревалось до 140° в течение 1 часа. На другой день реакционная смесь перегонялась под вакуумом. Получены следующие фракции: I-54-56° при 50 мм, 6,6 г, n_D^{20} 1,3949 II-56-102° при 14 мм, 3,4 г, n_D^{20} 1,4332; III-103-108° при 14 мм, 10,2 г, n_D^{20} 1,5265; IV-100-218° при 4 мм, 2,9 г, n_D^{20} 1,4620.

При вторичной перегонке из I фракции получено вещество т. кип. $124-125^{\circ}$ в количестве 5,1 г с n_D^{20} 1,3949 и d_0^0 0,901. По дан ным анализа, оно является μ -бутиловым эфиром уксусной кислоты

Из III фракции выделена фракция с т. кип. $102-103^\circ$ при 10 мм n_D^{20} 1,5329.

Найдено %: As 35,11; C1 16,32 $C_4H_8O_3A$ sC1. Вычислено %: As 34,94; C1 16,54

По данным анализа на мышьяк и хлор, полученное вещество ока залось ранее нами изученным хлорангидридом α-метоксипропилек гликольмышьяковистой кислоты.

Опыт 2. 14,4 г *н*-гексилового эфира а-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты смешивалось с 4,5 г хлористого ацетила в условиях, аналогичных описанным выше. Температура смеси поднялась с 19 до 70°. После обычной разгонки из І фракции получен *н*-гексиловый эфир уксусной кислоты с т. кип. 169—169,5° в количестве 5,0 г с n_{20}^{20} 1,4032.

Из III фракции был выделен хлорангидрид α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты с т. кип. $102-103^{\circ}$ при 10 мм в количестве 8.1 г с n_D^{20} 1,5301.

Опыт 3. В реакцию взято 10,8 г μ -гептилового эфира α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты и 2,9 г хлористого ацетила. Температура смеси поднялась с 19 до 79°. После соответствующей обработки содержимого колбы были выделены: μ -гептиловый эфир уксусной кислоты с т. кип. 191—192°, d_0^3 0,8887 и n_D^{29} 1,4101 и хлорангидрид α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты с т. кип. 110—112° при 14 мм, n_D^{29} 1,5218.

Действие уксусного ангидрида на алкильные эфиры α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты. Опыт 1. В перегонную колбу взято 13,4 г этилового эфира α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты и туда же прилито 6,2 г свежеперегнанного уксусного ангидрида. Температура смеси понизилась с 23 до 21°. Содержимое колбы нагревалось на масляной бане до температуры кипения ангидрида в течение 3 час., причем отгонялось 2,6 г вещества с т. кип. 76—77° и n_D^{21} 1,3742, что соответствует этилацетату. Далее при вакуум-перегонке была выделена фракция с т. кип. 131—132° при 12 мм в количестве 7,1 г.

. Найдено %: As 31,61; 31,57
$$\rm C_6 \rm H_{11} \rm O_5 \rm As.$$
 Вычислено %: As 31,46

По данным анализа на мышьяк вещество имеет следующий состав:

$$\begin{array}{c} CH_2 - OCH_3 \\ CH - O \\ CH_2 - O \end{array} As - O - C - CH_3$$

Выделенный сложный эфир представляет собой прозрачную маслянистую жидкость с d_4^{20} 1,5056 и n_D^{20} 1,4837. На влажном воздухе гид-

ролизуется с образованием белого мышьяка.

Опыт 2. В реакцию было взято 14,0 n-гексилового эфира α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты и 5,6 г уксусного ангидрида. После обычной перегонки выделен n-гексиловый эфир уксусной кислоты с т. кип. $169-170^\circ$ и n_D^{20} 1,4031 в количестве 6,1 г. Путем фракционной перегонки получена фракция с т. кип. $129-131^\circ$ при 11 мм с n_D^{20} 1,4839 в количестве 11 г.

Опыт 3. При взаимодействии 7 г μ -гептилового эфира α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты и 2,5 г уксусного ангидрида нами были выделены: μ -гептиловый эфир уксусной кислоты с т. кип. $191-192^\circ$ и n_D^{20} 1,4096 и вещество с т. кип. $131-132^\circ$ при 12 мм и n_D^{20} 1,4840.

Омыление эфира состава СН2-ОСН

5 г сложного эфира смешивалось с 50 мл воды. Далее смесь нагревалась в течение часа и оставлялась на ночь. Белый осадок был отфильтрован, промыт водой, сушился до постоянного веса и анализировался

Найдено %: As 73,54 $\mathrm{As_2O_3}$. Вычислено %: As 73,73

Химический институт им. А. Е. Арбузова Казанского филиала Академии наук СССР Поступило 22 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. М. Кабачник, П. П. Российская, Изв. АН СССР, ОХН, 364 (1945) А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, Н. И. Ризположенский, там же 208 (1948); А. Е. Арбузов, М. М. Азановская, там же, 473 (1949); А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, там же, 179 (1952). ² Б. А. Арбузов О. Д. Самойлова, там же, 717 (1951). ³ Гильм Камай, Н. А. Чадаева там же, 908 (1952); ДАН, 81, 837 (1951).

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. П. ТЕРЕНТЬЕВ и К. С. ЗАБРОДИНА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ ОБЪЕМНЫМ МЕТОДОМ ПРИ ПОМОЩИ ФЕНИЛГИДРАЗИНА

Как известно, многие альдегиды и кетоны могут быть количественно определены при помощи фенилгидразина. При действии избытком фенилгидразина или его соли на альдегид или кетон во многих случаях количественно образуется фенилгидразон.

$$\underset{R_1}{\overset{R}{\nearrow}} C = O + C_6 H_5 N H \cdot N H_2 \rightarrow \underset{R_1}{\overset{R}{\nearrow}} C = N \cdot N H \cdot C_6 H_5 + H_2 O$$

Избыток фенилгидразина может быть окислен до азота, объем которого измеряют, и таким образом определяют содержание карбонильной группы в исследуемом веществе.

$$2C_6H_5NH \cdot NH_2 + 3O \rightarrow C_6H_6 + C_6H_5OH + 2N_2 + 2H_2O.$$

Рядом авторов (1) в качестве окислителя рекомендовалась фелингова жидкость или смесь равных объемов 15% растворов сернокислой меди и едкого натра.

Как было показано нами ранее (2), окисление фенилгидразина предпочтительнее проводить солями окиси меди в присутствии пиридина, используя пары серного эфира в качестве газа-вытеснителя; в указанных условиях окисление протекает моментально при обычной

температуре и не требует сложной аппаратуры.

Однако все указанные методы, основанные на измерении выделившегося из избытка фенилгидразина азота, требуют для своего выполнения, помимо специальной аппаратуры, также значительного времени вследствие необходимости предварительного удаления воздуха из реактора и для полного вытеснения выделившегося азота в азотометр. Кроме того, предложены объемные методы, основанные на окислении избытка фенилгидразина иодом (3), но они также являются очень сложными и требующими много времени.

В разработанном нами в настоящее время способе определения альдегидов и кетонов эти недостатки устранены. Оказалось возможным количественно определять фенилгидразин титрованием раствором

уксуснокислой меди в присутствии пиридина.

$$\begin{split} &[2C_6H_5NH\cdot NH_2+6\,(CH_3CO_2)_2Cu\,+\,H_2O\to\\ &\to C_6H_6^3+\,C_6H_5OH\,+\,2N_2+6CH_3CO_2Cu\,+\,6CH_3CO_2H \end{split}$$

Методика определения. В коническую колбу на 100 мл наливают из бюретки 8—15 мл 2,5% водно-пиридинового раствора (3:5) солянокислого фенилгидразина и вносят навеску (0,05—0,16 г) исследуемого вещества. Колбу закрывают пробкой и оставляют

стоять в темноте несколько часов для образования фенилгидразона. Так как титр раствора солянокислого фенилгидразина меняется при стоянии, то параллельно ставят колбы со слепыми опытами, в которые наливают тот же объем раствора солянокислого фенилгидразина,

который был взят для опытов с навесками.

По истечении срока, необходимого для количественного образования фенилгидразона, что зависит от строения карбонилсодержащего соединения, избыток фенилгидразина быстро титруют $0,1-0,2\ N$ раствором уксуснокислой меди. Перед началом титрования рекомендуется прибавление 5-7 мл серного эфира, который извлекает плохо растворимые в воде органические соединения и позволяет более четко определить конец титрования.

Конец титрования узнается по изменению окраски титруемой жидкости от буро-желтой в буро-зеленую; изменение окраски наступает вследствие появления избытка уксуснокислой меди, которая образует с пиридином комплекс, окрашенный в яркосиний цвет.

Аналогичным образом определяется титр раствора солянокислого

фенилгидразина.

Титр раствора уксуснокислой меди устанавливают тиосульфатом

Расчет производится по формулам:

% CO =
$$\frac{28,01 (a-b)}{30S}$$
; число групп CO в мол = $\frac{M(a-b)}{3000S}$,

				Табл	ица 1	
	Продолж.	CO-rp	уппа, °/ ₀	-	Число	
	стояния, час	теор.	найд.	Разность	в мол.	
Цитраль	2,5	18,40 18,40	18,43 18,32	+0.03 -0.08	1,002 0,996	
Коричный альдегид	2,5	21,20 21,20	21,19 21,01	-0.01 -0.19	1,000 0,992	
Куминовый альдегид	4	18,90 18,90	18,85 18,81	-0,05 $-0,09$	0,998 0,995	
Салициловый альдегид	3,5	22,94 22,94	22,66 22,79	-0,28 $-0,15$	0,988 0,994	
п-Хлорбензальдегид	5	19,93 19,93	19,56 19,51	-0,37 $-0,42$	0,982 0,979	
м- Нитробензальдегид	4	18,53 18,53	18,49 18,64	-0.04 +0.11	0,998 1,006	
п-Нитробензальдегид	4	18,53 18,53	18,52 18,57	-0.01 +0.04	0,999 1,002	
Пиперонал	5,5	18,66 18,66	18,54 18,63	-0,12 $-0,03$	0,5 94 0,998	
п-Диметиламинобензальдегид	2	18,77 18,77	18,75 18,73	-0.02 -0.04	0,999 0,998	
Фурфурол	3	29,15 29,15	28,67 28,65	-0,48 $-0,50$	0,983 0,983	
2-Метилпентанон-(4)	4,5	27,97 27,97	27.85 27,98	$-0,12 \\ +0,01$	0,996 1,001	
1-Метилциклогексанон-(3)	3,5	24,97 24,97	24,80 24,83	-0,17 $-0,14$	0,993 0,994	
Ацетофенон	5,5	23,31 23,31	23,13 23,37	-0.18 +0.06	0,992	
Бензоин	20	13,20 13,20	13,30 13,22	+0,10 +0,02	1,008 1,002	
		,		10,02	1 2,000	

где a — число миллилитров раствора уксуснокислой меди, пошедшей на титрование в слепом опыте; b — число миллилитров раствора уксуснокислой меди, пошедшей на титрование опыта с навеской; N — нормальность раствора уксуснокислой меди; S — навеска исследуемого вещества в r; M — молекулярный вес исследуемого вещества.

Указанный метод был проверен на ряде альдегидов и кетонов. В табл. 1 приведены результаты этих определений, из которых видно, что для большинства альдегидов и кетонов были получены удовле-

творительные результаты.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 12 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ H. Strache, Monatsh. f. Chem., 12, 524 (1891); 13, 299 (1892); E. Riegler, Zs. anal. Chem., 40, 94 (1901); W. Smith, Chem. News, 93, 83 (1906); G. Ellis, J. Chem. Soc., 846, 1927; F. v. Falkenhausen, Zs. analyt. Chem., 99, 241 (1944); H. Lieb, W. Schöniger, Mikrochem., 35, 407 (1950). ² A. П. Терентьев, К. С. Забродина, ДАН, 92, № 6, 1181 (1953). ⁸ E. v. Меуег, J. pract. Chem. (2), 36, 115 (1887); E. Ardagh, J. Williams, J. Am. Chem. Soc., 47, 2983 (1925).



КИМИХ

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, В. П. АЛАНИЯ и Г. С. ШНАЙДЕР

ВЛИЯНИЕ ФТОРИСТОГО БОРА НА ОРИЕНТАЦИЮ ГРУППЫ NO₂ В БЕНЗОЛЬНОМ КОЛЬЦЕ ПРИ НИТРОВАНИИ ФЕНОЛА И АНИЛИНА

Нитрование фенола в присутствии BF_3 . В литературе имеются указания на то, что применение в качестве катализатора при бромировании хлорбензола увеличивает выход *м*-изомера на 12% (¹). Применение $ACCl_3$ при гидроксилировании толуола ведет к образованию *м*-крезола вместо ожидаемого *о*- или *n*-изомера (²).

В связи с нашими работами по изучению BF_3 в качестве катализатора для различных химических реакций мы поставили перед собой задачу изучить его влияние на ориентацию группы NO_2 в бензольном кольце при реакции нитрования фенола и анилина. При нитровании комплекса фенола в присутствии BF_3 можно было бы ожидать нарушения ориента-

ции с образованием м-изомера.

Это отклонение от правил ориентации в бензольном кольце можно объяснить, исходя из следующих соображений. Присутствие в бензольном кольце группы ОН увеличивает плотность электронного облака o- и n-углеродных атомов бензольного кольца. При действии на однозамещенный бензол электрофильным реагентом электрофильная группа реагента (в случае нитрования фенола это будет группа NO_2) при реакциях замещения направляется к тому атому бензольного кольца, при котором имеется повышенная электронная плотность. Образование комплекса фтористого бора с фенолом должно сказываться на распределении электронной плотности в бензольном кольце. Плотность электронного облака у o- и n-углеродных атомов должна уменьшаться, благодаря чему ортои пара-направления должны быть пассивированы в связи с образованием трехвалентного положительно заряженного атома кислорода в комплексе с BF_3 по схеме

Так как место вновь вступающего заместителя определяется относительными скоростями трех одновременно конкурирующих реакций и принимая во внимание, что орто- и пара-направления пассивированы, вероятность вступления нового заместителя в м-положение должна увеличиваться.

89

При изучении реакции нитрования фенола в присутствии BF_3 фенол предварительно насыщался фтористым бором до постоянного веса. Молярное соотношение при реакции:

фенол: азотная кислота = 1:1.

Комплекс фенол с фтористым бором загружался в круглодонную колбу, куда по каплям прибавлялась азотная кислота. Опыты проводились при механическом перемешивании в диапазоне температур от 5 до 20°. По окончании реакции полученную смесь нитрофенолов (после отделения кислотного слоя и промывки водой) обрабатывали 20% раствором

щелочи с целью разрушения комплекса.

Из смеси нитрофенолов *о*-изомер отделялся путем перегонки с водяным паром, в остатке оставались *м*- и *п*-нитрофенолы, а также продукты окисления фенола. Для выделения *м*- и *п*-нитрофенолов в чистом виде остаток после перегонки с парами растворялся в 2 *N* растворе КОН и кипятился с животным углем, после чего раствор отфильтровывался и упаривался до объема 100—150 см³. При этом выпадали темные кристаллы калиевых солей *м*- и *п*-нитрофенолов, которые отмывались от смолистых веществ концентрированным раствором щелочи. Полученные калиевые соли *м*- и *п*-нитрофенолов расплавлялись и разлагались 20% раствором соляной кислоты.

Нитрофенолы подвергались перекристаллизации из подкисленного раствора воды и после перекристаллизации выпадали в виде длинных бесцветных кристаллов. Полученная таким образом смесь м- и n-нитрофенолов превращалась в соответствующие бензиловые эфиры по реакции:

$$\begin{array}{ccc}
OK & CH_2CI \\
& & \\
NO_2 & & \\
\end{array}$$

$$+ KCI$$

Состав смеси полученных эфиров устанавливался путем определения депрессии точки плавления при добавлении взвешенного количества этой смеси к чистому n-нитрофенолу. Температуры плавления смесей бензиловых эфиров и нитрофенолов даны в литературе (3) и приводятся в табл. 1.

Таблица 1 Температуры плавления смесей бензиловых эфиров и нитрофенолов

м-Нитро- фенол в ⁰/₀	Т. пл. в °С	м-Нитро- фенол в %	Т, пл. в °С	м-Нитро- фенол в ⁰/о	Т. пл. в °С	м-Нитро- фенол в ⁰/₀	т. ил. в °С
2,6 5,1 7,2 9,45	105,4 104,0 102,8 101,6 100,6	12,0 14,5 18,0 20,0 77,8	99,45 98,4 96,96 96,1 42,4	80,2 82,6 84,2 86,0 88,0	43,5 44,75 45,65 46,70 47,80	90,2 92,6 95,2 97,4 100,0	49,10 50,50 52,15 53,50 55,05

Были проведены опыты по нитрованию комплекса фенола азотной кислотой (безводной) 20, 10 и 5%, в растворителе и без растворителя, и окислами азота. Наиболее интересные результаты были получены при нитровании комплекса фенола азотной кислотой 20 и 10% (см. табл. 2).

В табл. 3 приведены температуры плавления бензиловых эфиров и

нитрофенола.

Как оказалось в результате проведенных опытов, присутствие фтористого бора приводит к увеличению m-нитрофенола до 9,4% в случае ни-

трования комплекса фенола 10% HNO3, в то время как нитрование фенола разбавленной HNO₃ приводит лишь к выходу о- и n-изомеров нитрофенола. Нитрование комплекса фенола Н 103 крепостью выше 20% приводит к сильному окислению фенола.

Таблипа 2 Результаты опытов по нитрованию комплекса фенола 20 и 10% азотной кислотой *

	Выход мононитрофенолов									
Т-ра опыта	обш.	выход	о нитр	офенол	тин м	рофенол	п нит	рофенол		
в °С	вг	в °/ ₀ от теор.	вг	в ⁰ / ₀ от теор.	вг	в ⁰ / ₀ от теор.	, В Г	в ⁰ / ₀ от теор.		
			20% аз	отная	кислот	a				
25 20 10 5 5	18,9 19,6 21,5 21,6 21,6	51,0 53,0 58,0 58,5 58,5	11,7 11,8 13,5 13,7 13,7	62,0 61,0 63,0 63,5 63,5	6,2 .6,6 6,7 6,5 6,5	32,9 33,9 31,5 30,0 30,0	1,0 1,2 1,3 1,4 1,4	5,1 5,1 5,5 6,5 6,5		
			10% аз	отная	кислота	a				
10 5 5	21,4 22,0 22,0	58,0 59,5 59,5	13,4 14,1 14,1	62,5 64,0 64,0	1,8 2,1 2,1	8,5 9,4 9,4	6,2 5,8 5,8	29,4 23,4 26,1		

^{*} Указывается крепость кислоты до насыщения ее BF₃.

Кроме влияния, оказанного присутствием ВГ3 на ориентацию нитрогруппы в бензольном кольце, наблюдалось также его влияние на увеличение выхода нитропродуктов.

Нитрование анилина в присутствии BF₃. Следующая серия опытов была проведена по нитрованию комплекса анилина с фто-

ристым бором гзотной кислотой удельного веса 1.526. Общая методика проведения опытов состояла в следующем: получение комплекса анилина с фтористым бором, проведение реакции нитрования при температуре около 0°, нейтрализация реакционной смеси, перегонка с водяным паром полученной смеси кристаллов м-, о- и п-нитроанилинов и идентификация конечных продуктов реакции по их точкам плавления.

При насыщении анилина фтористым бором 1 моль анилина поглощает 1 моль BF₃, причем образуется твердый комплекс анилина с фтори-

стым бором.

Реакция велась при постоянном перемешивании при температуре не выше 0°. Для реакции бралась смесь из азотной кислоты удельного

веса 1,526 и серной кислоты удельного веса 1,84. Продукты реакции разбавлялись водой и нейтрализовались при охлаждении раствором соды. При нейтрализации выпадал желтый аморфный осадок. Из дестиллата

при охлаждении выпадали красивые желтые кристаллы.

№ опыта Т. пл. в° С 102,7 1 2 102,7 3

Температура плавления полученных кристаллов 108°. Сопоставляя ее (по литературным данным) с температурой плавления смесей кристаллов различного состава о- и м-нитроанилина, мы находим, что полученные нами кристаллы из дестиллата состоят из 16% о-нитроанилина и 84% м-нитроанилина. В остатке нами были обнаружены кристаллы п-нитроанилина. Результаты опытов приведены в табл. 4.

Таблипа 3

Температура плавления смеси бензиловых эфиров и нитрофенола

Выход мононитроанилина (температура опытов 0°)

	Общ.	выход	о-Нитроанилин		м-Нитр	оанилин	п-Нитроанилин	
№№ опытов	вг	в ⁰ / ₀ от теор.	вг	в °/ ₀ от теор.	вг	B 0/0 OT Teop,	вг	B % or reop.
1 2 3	21,8 21,2 21,8	98,0 98,0 98,0	2,8 2,8 2,8	12,8 12,8 12,8	14,6 14,6 14,6	67,2 67,2 67,2	4,4 4,4 4,4	20,0 20,0 20,0

Полученные данные подтверждают справедливость наших теоретических предположений о том, что присутствие фтористого бора влияет на ориентацию заместителей в бензольном кольце.

Поступило 5 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. Holleman, T. vander Linden, Chem. Zbl., 3, 640 (1910). ² C. Friedel, C. R., 86, 884 (1878). ³ F. Arnall, J. Chem. Soc., 123, 3111 (1923).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. АЛЕКСЕЕНКО, И. У. МИШУСТИН н.С. С. ВОЮЦКИЙ

О СОВМЕСТИМОСТИ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ДРУГИМИ ВЫСОКОПОЛИМЕРАМИ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 16 I 1954)

В настоящей работе была исследована возможность совмещения эластомеров различной природы и различной полярности с нитроцеллюлозой, для которой нахождение подходящего высокомолекулярного мягчителя является особенно важной задачей.

Для работы была использована нитроцеллюлоза с содержанием около 12% азота в виде нитромастики стандартного состава. В качестве высокомолекулярных пластификаторов были испытаны бутадиеннитрильные сополимеры с различным содержанием акрилнитрильной группировки. Характеристика этих сополимеров дана в работе (¹). Диэлектрическая постоянная бутадиеннитрильных сополимеров, являющихся в первом приближении мерой их полярности, нами не определялась. Однако, пользуясь данными Релига (²), определявшего диэлектрическую постоянную у различных бутадиеннитрильных сополимеров, мы вычислили, что эта постоянная для полимера А равна примерно 4,3; для полимера Б 7,2; для полимера В 10,5; для полимера Г 13,5.

Кроме того, в качестве мягчителя был применен содержащий 30% стирольной группировки бутадиенстирольный сополимер, диэлектрическая постоянная которого равна 2,9 (3). О совместимости полимеров мы судили по сопротивлению разрыву и разрывному удлинению пленок, полученных по обычной методике из смеси нитромастики и раствора высокомолекулярного пластификатора в подходящем растворителе. Несмотря на неполноту этих характеристик, они все же позволяют сделать ряд существенных выводов о совместимости полимеров и их пластифицирующем

лействии

Как можно видеть из рис. 1, на котором приведены графики, характеризующие зависимость между составом пленок из нитроцеллюлозы и бутадиеннитрильных сополимеров и их сопротивлением разрыву в пересчете на истинное сечение в момент разрыва, увеличение содержания в пленке сополимеров А и Б сильно снижает прочность пленок. Ослабление пленок в этом случае объясняется как меньшей прочностью самих сополимеров А и Б, содержащих мало акрилнитрильной группировки, так и, безусловно, плохой совместимостью нитроцеллюлозы с этими слабо полярными полимерами.

Введение в нитроцеллюлозу полимера В и в особенности Г, более прочного и более полярного, чем все остальные, дает пленки с большим сопротивлением разрыву. Интересно, что в обоих последних случаях кривые имеют перегиб, отвечающий содержанию в смеси 40% высокомолекулярного пластификатора. Перегиб этот объясняется пластифицирующим действием мягчителя на полимер, в результате чего нагрузка более равномерно распределяется между цепочечными молекулами и полимер

упрочняется.

На кривых, отвечающих смесям, в которые вводились полимеры A и B, несмотря на меньшую жесткость этих полимеров, перегибы не наблюдаются. Это, по нашему мнению, указывает на то, что вследствие плохой совместимости слабо полярных полимеров A и Б с сильно полярной нитроцеллюлозой гомогенности системы не достигается, что и является причиной отсутствия пластифицирующего эффекта.

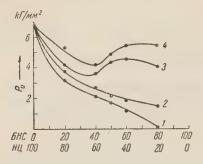


Рис. 1. Зависимость между содержанием в нитроцеллюлозных пленках бутадиеннитрильных сополимеров и сопротивлением разрыву P_u в пересчете на сечение пленки в момент разрыва I—полимера A с 11,7%; 2—I с 10,6%; 3—I с 10,6%; 10,2% вкрилнитрильных группировок

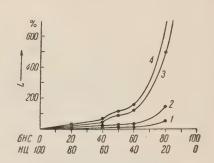


Рис. 52. Зависимость между содержанием в нитроцеллюлозных пленках бутадиеннитрильных сополимеров и их разрывным удлинением 42 — полимер A с 417%; 42 — B с 450%; 43 — B с 450%; 44 — C с 450%0 акрилнитрильных группировок

На рис. 2 представлены графики, выражающие зависимость разрывного удлинения нитроцеллюлозных пленок от содержания в последних различных бутадиеннитрильных сополимеров. Разрывное удлинение пленок тем выше, чем больше в нитроцеллюлозу было введено высокомолекулярного мягчителя и чем больше в мягчителе содержание полярной акрилнитрильной группировки, обеспечивающей совместимость.

Как известно, при увеличении содержания акрилнитрильной группировки бутадиеннитрильные сополимеры становятся жестче и, очевидно,

их пластифицирующее действие должно снижаться.

Поскольку даже в случае сополимера Г увеличение количества введенного в нитроцеллюлозу высокомолекулярного пластификатора приводило к возрастанию удлинения, следует думать, что у всех испытанных нами бутадиеннитрильных сополимеров количество полярных группировок в молекуле было недостаточно велико, чтобы сколько-нибудь заметно увеличить жесткость нитроцеллюлозы, и что ожесточающее действие этих группировок перекрывалось тем, что они улучшали совместимость мягчителя с полярной целлюлозой.

Из тех же представлений следует, что собственно пластифицирующим началом в бутадиеннитрильном сополимере для нитроцеллюлозы должна являться бутадиеновая группировка. Можно полагать, что роль этой группировки сводится к экранированию нитрогрупп нитроцеллюлозы, т. е. к разрушению межмолекулярных взаимодействий по полярным группам полимера. Более подробно роль полярной и аполярной группировок в молекуле бутадиеннитрильного сополимера исследована в другой работе (i).

В табл. 1 приведены данные о прочности нитроцеллюлозных пленок, содержащих одинаковые количества бутадиенстирольного сополимера и

бутадиеннитрильного сополимера Г.

Введение в нитроцеллюлозу весьма малополярного бутадиенстирольного сополимера ослабляет прочность пленки во много раз сильнее, чем введение полярного бутадиеннитрильного сополимера. Причина такого

действия бутадиенстирольного сополимера, очевидно, кроется в его несовместимости с нитроцеллюлозой и гетерогенности полученной смеси.

Таким образом, почти аполярный бутадиенстирольный сополимер, точно так же как слабополярные бутадиеннитрильные сополимеры А и Б, не могут являться пластификаторами сильно полярной нитроцеллюлозы из-за их несовместимости с последней. Наоборот, сильно полярные бутадиеннитрильные сополимеры В и Г смешиваются с нитроцеллюлозой и пластифицируют ее.

Таблица 1

Прочность нитроцеллюлозных пленок, содержащих одинаковые количества бутадиенстирольного и бутадиеннитрильного сополимера

C	Сопротивление р	разрыву в кГ/мм²
Содерж. высокомолекулярн. пластификатора в пленке в $^{0}/_{0}$	пленки с бута- диенстирольным сополимером	пленки с бута- диенинтрильным сополимером Г
16 28 44	2,54 0,14 0,23	5,60 4,90 4,45

Из изложенного можно сделать вывод, что полярный полимер может совмещаться только с полярным же полимером. При этом можно думать, что природа полярных групп не имеет существенного значения. Важно лишь, чтобы второй компонент по своей полярности был достаточно близок к первому. С другой стороны, имеющийся опыт подсказывает справедливость обратного тезиса, т. е., что аполярные полимеры совмещаются с аполярными же полимерами.

Таким образом, можно придти к общему выводу, что совместимость двух полимеров в основном определяется соотношением их полярности, т. е. тем же условием, что и растворение двух низкомолекулярных

жидкостей.

Совмещение высокополимеров, равно как и их растворение в низкомолекулярных жидкостях, должно сопровождаться уменьшением термодинамического потенциала либо в результате уменьшения теплосодержания системы, либо вследствие увеличения ее энтропии. Как известно, процесс растворения высокомолекулярного вещества в низкомолекулярной жидкости связан с аномально большим увеличением энтропии вследствие большой величины, анизодиаметричности и, главное, гибкости молекул высокополимера. Однако, как правильно указал Г. Л. Слонимский, при растворении полимера в полимере смешиваемые молекулы по своей форме, размеру и гибкости обычно мало отличаются друг от друга и поэтому изменение энтропии при смешении должно быть близко к идеальному. Кроме того, изменение энтропии, отнесенное к единице веса смеси, должно быть весьма малым из-за огромного молекулярного веса совмещаемых высокополимеров. Одновременно изменение теплосодержания, отнесенное к тому же количеству смеси, должно мало отличаться в случае полимера с гибкими цепными молекулами от изменения теплосодержания при смешении двух низкомолекулярных жидкостей того же состава и строения, поскольку в единице веса вещества будет в обоих случаях одно и то же количество групп, между которыми действуют молекулярные

Таким образом, из всего сказанного следует, что взаимное растворение полимеров определяется, главным образом, изменением теплосодержания

системы, иными словами, полимеры будут растворяться друг в друге в

случае положительного теплового эффекта смешения.

Однако, если все изложенное верно, то надо сделать вывод, что совместимость высокополимеров, в первом приближении, определяется соотношением полярностей обоих компонентов, ибо положительный тепловой эффект может наблюдаться только при смешении полимеров, не слишком разнящихся по полярности. Сильно полярный полимер не может в обычных условиях растворяться в аполярном, так как в этом случае процесс должен идти эндотермически, т. е. с отрицательным тепловым эффектом, что термодинамически невыгодно.

Этот вывод, как можно видеть, полностью согласуется с результатами

экспериментов.

В заключение мы должны подчеркнуть, что судить о совместимости полимеров по диэлектрической постоянной или иной характеристике их полярности можно только в первом приближении. Существует целый ряд факторов, которые дополнительно могут влиять на совместимость. Сюда надо отнести форму молекулы, влияющую на компактность укладки молекул в смеси, возможность образования аддитивных химических соединений между полимерами и т. д. Однако среди всех этих факторов соотношение полярностей полимеров определяет совместимость высокополимеров, безусловно, в первую очередь.

Поступило 15 X 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. А. Резникова, А. Д. Зайончковский, С. С. Воюцкий, Колл. журн., **15**, 108 (1953). ² Н. Roelig, Kautschuk, **17**, 139 (1941). ⁸ Б. А. Догад-кин, Химия и физика каучука, 1947, стр. 386, 390.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. П. БУНИН

О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ КРЕМНИЯ НА ГРАФИТИЗАЦИЮ ЖЕЛЕЗНЫХ СПЛАВОВ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 31 XII 1953)

Известно, что получение стали и чугуна в стабильном состоянии затруднено и вместо графита они часто содержат метастабильную высо-

коуглеродистую фазу — карбид железа.

Как было показано раньше (1, 2), графитизация железо-углеродистых сплавов затруднена потому, что она связана с удалением относительно малоподвижных атомов железа из тех мест металлической матрицы, где зарождаются и растут графитные включения. Образование же карбида железа связано не с удалением атомов железа, а в основном лишь с диффузионным переносом углерода в металлической матрице к поверхности карбида, и происходит сравнительно легко. Кристаллы карбида

зарождаются и растут в пересыщенном углеродом твердом растворе с большой

скоростью.

Предварительное создание в металлической матрице полостей резко ускоряет графитизацию, поскольку скорость роста графитных включений в полостях определяется уже диффузией относительно по-

движных атомов углерода.

Ускоренная графитизация обнаружена в пористых металло-керамических железоуглеродистых композициях (3), а также при отжиге белых чугунов с закалочными трещинами (4), с усадочными порами (5) и на поверхности образцов (6).

Очень большое влияние на графитизацию чугуна и стали оказывает кремний. Увеличение концентрации кремния резко ускоряет образование зародышей графита и их рост (7). Ускорение зарождения обычно объясняется тем, что кремний, входя в состав карбида, увеличивает его неустойчивость, что и облегчает «распад» карбида. Ускорение же роста объясняется тем, что кремний облегчает диффузионный перенос углерода в матрице (8).

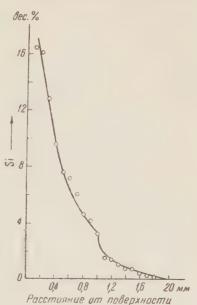


Рис. 1. Распределение кремния по толщине диффузного образца

Эти объяснения, однако, плохо увязываются с экспериментальными данными. Надежно установлено, что с повышением содержания кремния коэффициент диффузин углерода в аустените уменьшается (9) и что крем-

ний, распределяясь между фазами, концентрируется в твердом растворе,

а не в карбиде (¹⁰).

Кроме того, из приведенных раньше данных (1, 2) следует, что поскольку узким звеном процесса зарождения графита и его роста является удаление металлических атомов, постольку влияние кремния на графитизацию должно быть связано, прежде всего с его влиянием на передвижку атомов железа в матрице.

В настоящей работе делается попытка вскрыть механизм этого

влияния.

При исследовании интерметаллической диффузии в нескольких двойных системах (медь — никель, серебро — золото, медь — латунь) было обнаружено явление образования мелких пор (11-13). Поры создаются в диффузионной зоне со стороны более легкоплавкого металла.

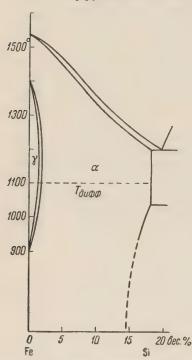


Рис. 2. Участок диаграммы состояния системы Fe — Si

Образование пор обусловлено тем, что при взаимной диффузии переход атомов через исходную границу нескомпенсирован. Более подвижные при данной температуре атомы легкоплавкого компонента чаще переходят через исходную границу, чем атомы более тугоплавкого компонента. В результате этого в диффузионной зоне со стороны легкоплавкого компонента кристаллы «пересыщаются» вакансиями. в результате чего в диффузионной зоне зарождаются и растут поры.

Можно было ожидать, что и в железных сплавах образуются такие поры.

В настоящей работе для исследования образования диффузионных микроповыла выбрана система Fe—Si. Были взяты кальбаумский кремний и армко-железо с 0,03% С, 0,13% Мп, 0,021% S

0,008% Р и следами кремния.

В цилиндрический стакан из армкожелеза запрессовывался кремний в виде пудры. Стакан закрывался пробкой с нарезкой и затем выдерживался 38 час. при 1100° в трубчатой силитовой печи в тока водорода. После охлаждения образец разрезался: одна часть после шлифовки и полировки исследовалась под микроскопоми

а с другой на прецизионном станке последовательно снималась и затем анализировалась стружка для установления распределения кремния по толщине стенки стакана.

38-часовая выдержка при 1100° привела к созданию диффузионного слоя толщиной в 1,8 мм. Изменение концентрации кремния в этом слое показано на рис. 1. Кривая состоит из двух ветвей: левая соответствует изменению содержания кремния в кристаллах α -фазы, а правая — в γ -фазе, в состоянии которой при 1100° находится низкокремнистая часть дифрузионного слоя (см. рис. 2).

Микроскопическое исследование показало, что диффузионный слобсостоит из столбчатых кристаллов кремнистого феррита, причем высококремнистая часть этого феррита содержит поры, в большинстве своем

имеющие огранку (см. рис. 3).

Из полученных данных следует, что при диффузии кремния в химиче ски неоднородном твердом растворе кремния в железе в высококремни стой зоне зарождаются и растут микропоры. Как и в указывавшихся вы ше системах, в системе Fe — Si образуются твердые растворы замещения с

плотной атомной упаковкой, в которых передвижка атомов осуществляется, главным образом, за счет вакансий. Диффузия кремния в железе происходит быстрее, чем самодиффузия атомов железа. Высококремнистая зона диффузионного слоя теряет при длительной выдержке больше атомов кремния, чем приобретает атомов железа, и таким образом пересыщается вакансиями. В результате в ней зарождаются и растут поры,

концентрации кремния твердом растворе в железе может привести к образованию микропор в твердом

растворе.

На основании этих данных механизм влияния кремния на зарождение графита в железных сплавах, содеркарбидную фазу, представляется следующим.

При нагревании сплава происходит частичное растворение карбида в твердом растворе, а следовательно, происходит перекристаллизация части карбидной фазы в твердый раствор (аустенит или феррит). В сплавах с кремнием твердый раствор становится химически неоднородным: та его часть, которая образовалась из кар-



Рис. 3. Структура высококремнистой части диффузионного слоя. × 100

бида, содержит значительно меньше кремния, чем исходный твердый раствор.

Вследствие этой неоднородности кремний диффундирует из одних участков твердого раствора в другие, что должно приводить к зарождению диффузионных микропор. Зарождаются они там, где твердый раствор обедняется кремнием, т. е. прежде всего на исходной поверхности контакта карбида с твердым раствором, где в начале растворения карбида создается наибольший перепад концентрации кремния в твердом растворе.

В процессе зарождения и роста микропоры могут заполняться углеродом, поступающим из пересыщенного углеродом твердого раствора и кар-

бида, и таким образом зарождаются включения графита.

Микроскопическое исследование начавших графитизироваться образцов чугуна и стали показывает, что большинство зарождающихся графитных включений, действительно, располагается на исходной межфазовой (A/K или $\Phi/K)$ поверхности.

Механизм ускоряющего влияния кремния на дальнейший рост графитных включений был рассмотрен раньше (14) и связан с ускорением отвода

атомов металлической матрицы от фронта графитизации.

Днепропетровский металлургический институт им. И. В. Сталина

Поступило 22 XII 1953

ШИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. П. Бунин, Н. М. Данильченко, ДАН, 72, № 5 (1950). ² К. П. Бунин, Н. М. Данильченко, И. Г. Хейфец, Литейное производство, 1 (1952). ³ В. И. Лихтман, И. Н. Смирнова, ДАН, 86, № 6 (1952). ⁴ К. П. Бунин, Н. М. Данильченко, ДАН, 82, № 3 (1952). ⁵ К. П. Бунин, Н. М. Данильченко, Литейное производство, 7 (1952). ⁶ К. П. Бунин, И. В. Салли, ДАН. 83, № 6 (1952). ⁷ Г. Н. Троицкий, Свойства чугуна, 1941. ⁸ М. М. Заклад-

ный, С. А. Салтыков, Новейшие работы по ковкому чугуну, 1934. ⁹ L. Darken, Metals Technology, 15, 6 (1948). ¹⁰ W. Owen, J. Iron Steel Inst., Febr. (1951). ¹¹ R. Barnes, Proc. Phys. Soc., 65, 7, 391 B (1952). ¹² R. Balluffi, B. Alexander, J. Appl. Phys., 23, 11 (1952). ¹³ R. Balluffi, B. Alexander, J. Metals, 4, 2 (1952). ¹⁴ K. П. Бунин, М. А. Криштал, Докл. АН УССР, 3 (1950).

Доклады Академии Наук СССР 1954. Том XCV, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. В. КЛИМЕНОК, Е. А. АНДРЕЕВ, О. В. КРЫЛОВ и М. М. САХАРОВ

ОБМЕН УГЛЕРОДОМ МЕЖДУ УГЛЕВОДОРОДАМИ В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 17 XII 1953)

В литературе нет указаний на существование изотопного углеродного обмена между углеводородами в присутствии катализатора. Выяснение этого вопроса представляет интерес в связи с применением изотопного метода к изучению каталитических реакций углеводородов. Если изотопный обмен углерода идет со скоростями, сравнимыми со скоростями каталитических превращений углеводородов, то при радиохимическом изучении каталитических реакций углеводородов его необходимо учитывать.

При проведении опытов особое внимание было обращено на исключение захвата нерадиоактивными углеводородами (гомологами) радиоактивных углеводородов. Для этого был разработан специальный метод очистки (экстракция), заключающийся в смешении исследуемого углеводорода с большим количеством нерадиоактивного, содержащего в молекуле столько же атомов углерода, сколько и исходный меченый углеводород. Смесь подвергалась фракционированию. Операция очистки экстракцией повторялась 2—3 раза до получения устойчивой или исчезающе

малой радиоактивности углеводорода.

Для измерения радиоактивности изотопа углерода С¹⁴ применялись торцовые счетчики со слюдяным окошком диаметром 20 мм. Счетчики были наполнены смесью аргона и паров этилового спирта. Измерение радиоактивности углеводородов производилось следующим образом. Отмеренное количество углеводорода постепенно сжигалось в струе чистого кислорода над платинированным асбестом в кварцевой трубке, помещенной в электрическую печь, нагретую до 600—700°. Образующаяся в результате сжигания углеводорода углекислота просасывалась через пористый стеклянный фильтр, помещенный в сосуд-абсорбер, и полностью поглощалась раствором едкого натра, приготовленным разбавлением 10 мл 1 N спиртового раствора NaOH в 80 мл дестиллированной воды. Содержимое абсорбера переливалось в коническую колбу с притертой пробкой; туда же вливали воду после промывки сосуда-абсорбера и пористого фильтра.

К раствору углекислого натрия добавляли 5 мл 2 N раствора хлористого аммония и 10 мл 2 N раствора хлористого бария для переведения углекислого натрия в углекислый барий. Осадок углекислого бария, полученный после фильтрования, промывался небольшим количеством воды, сушился и взвешивался. Часть этого осадка растиралась в ступке с небольшим количеством этилового спирта в суспензию. Часть суспензии переносилась пипеткой на предварительно взвешенный алюминиевый диск, который был зажат на дне разъемной кюветы (внутренний диаметр кюветы 17 мм), изображенной на рис. 1 α. Сушка мишеней карбоната

бария производилась на горячей металлической поверхности при скользящем колебательном движении кюветы с целью получения равномерного по толщине осадка. После высыхания осадка диск вынимался из кюветы и взвешивался.

Для расположения мишени точно против окошка торцового счетчика применялась небольшая кассета (рис. 1 б) с ручкой и круглым гнездом, изготовленная точно по размеру алюминиевого диска. Стойки столика, на котором устанавливался торцовый счетчик, обладали пазами. В эти пазы вставлялась кассета таким образом, чтобы мишень устанавливалась точно под слюдяным окошком счетчика. При определении радиоактивности мишеней карбоната бария учитывались: фон, самопоглощение в образце, поглощение радиации воздухом и слюдяным окошком и геометрическое расположение мишени и вводились поправочные множители. При вычислении этих поправок мы пользовались материалами опубликованных статей (1).



Изотопный углеродный обмен между этаном, меченным С¹⁴, и неактивным пропаном при 500°. Этан, меченный С¹⁴, приготовлялся по опубликованному методу (²). Опыт проводился на струевой стеклянной лабораторной крекинг-установке. Смесь 160 см³ этана с полной радиоактивностью 80 рС и 860 см³ обыкновенного пропана пропускалась через реактор со 100 см³ алюмосиликатного катализатора при 500° в течение часа. Во время опыта катализатор почернел, что указывает на образование кокса. Собранный газ был разделен на этановую и пропановую фракции. После двукратной очистки пропана неактивным этаном полная радиоактивность пропана была 0,62 рС, что составляет 0,78% от исходной радиоактивности этана. Удельная радиоактивность пропана составляла 0,016 рС на моль. На основании полученного разультата можно заключить, что в условиях каталитического крекинга изотопный обмен углеродом между этаном и пропаном, если и идет, то в ничтожной степени.

Изотопный углеродный обмен между радиоактивным метаном при 500°. Метан, меченный изотопом углерода С¹4, был приготовлен восстановлением углекислого газа водородом на рутениевом катализаторе в температурном интервале 240—310° (³). Взято 232 мл метана, меченного С¹4, общей радиоактивностью 206 µС, и смешано с 490 мл неактивного этилена. Смесь была пропущена в струевой крекинг-установке через слой алюмосиликатного катализатора при 500°. Продолжительность опыта 47,5 мин. Общая радиоактивность этилена после первой очистки была 8,03 µС, после второй очистки 0,35 µС, или 0,17% от исходной радиоактивности. Можно думать, что эта относительно небольшая радиоактивность также обусловлена примесью метана, меченного С¹4.

Очистка этилена производилась каждый раз путем смешения его с большим количеством нерадиоактивного метана с последующей разгонкой на колонке («экстрагирование» метана, меченного С¹⁴). Вес углерода в коксе, образовавшемся на алюмосиликатном катализаторе, в этом опыте

составлял 106 мг с общей активностью 0,08 1 С.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что в при-

сутствии алюмосиликатного катализатора при температуре 500° обмен углеродом между метаном и этиленом при временах контакта порядка

2 мин. практически отсутствует.

Изотопный углеродный обмен между метаном и коксом при 500°. Кокс, полученный в результате крекинга изооктана в течение часа при 500° и объемной скорости 0,08, был продут перегретым водяным паром для удаления адсорбированных углеводородов. Радиоактивный метан пропускался в течение часа через реактор с закоксованным алюмосиликатным катализатором, нагретым до 500°; затем катализатор был снова продут перегретым водяным паром при 500°. Кокс был сожжен, а углекислота была переведена в карбонат бария. Измерение радиоактивности показало, что изотопный углеродный обмен между метаном и коксом на алюмосиликате в условиях крекинга практически отсутствует.

Все опыты, проведенные для обнаружения изотопного обмена углеродом между указанными углеводородами на алюмосиликатном катализаторе крекинга при 500°, показали, что обмен углеродом в указанных

условиях или не идет или идет с очень малыми скоростями.

Поступило 18 IX 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Дж. Рейд, Сборн. статей. Получение и определение меченых атомов, 1948. ² Н. П. Кейер, Б. В. Клименок, Г. В. Исагулянц, ДАН, 85, № 5, 1029 (1952). ³ Е. А. Андреев, Б. В. Клименок, М. М. Сахаров, ДАН, 94, № 6 (1954).



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. ЛЕВИН, А. И. ФАЛИЧЕВА, Е. А. УКШЕ И Н. С. БРЫЛИНА О МЕХАНИЗМЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ХРОМА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 5 І 1954)

Несмотря на то, что гальваническое хромирование нашло широкое применение, теория этого процесса не сможет считаться достаточно выясненной. Многочисленные попытки создания четких теоретических представлений о механизме катодного осаждания хрома, в том числе и наиболее распространенные теории Либрейха (²) и Мюллера (¹), до сих пор не приводили к сколько-нибудь убедительным результатам и в ряде случаев противоречили опыту. Вместе с тем, общая теория электроосаждения металлов продвинулась столь заметно, что необходимость в развитии установившихся ранее взглядов на электролитическое хромирование становится очевидной. Накопившийся в настоящее время литературный и экспериментальный материал создает все предпосылки для выдвижения новых теоретических представлений. Подобная попытка и делается в настоящей работе.

Известно, что водный раствор хромового ангидрида представляет собой сложный комплексный электролит, в котором во взаимном равновесии находятся анионы $Cr_2O_7^{\circ}$, $HCrO_4^{\circ}$ и CrO_4° (3). Можно полагать, что при электролизе таких растворов мы имеем дело с особым видом элек-

тродных процессов — восстановлением анионов.

Исследованиями А. Н. Фрумкина (4), Т. А. Крюковой и Г. М. Флорианович (5) установлено, что в случае восстановления анионов на катоде при переходе от положительного заряда поверхности к отрицательному (при потенциалах несколько более отрицательных, чем потенциал нулевого заряда) происходит снижение скорости реакции за счет действия сил отталкивания между отрицательно заряженной поверхностью катода и анионами. В связи с этим для выяснения картины восстановления хроматных анионов при электролизе водных растворов ${\rm CrO}_3$ нами было предпринято экспериментальное исследование зависимости силы тока от потенциала. В качестве катодов были использованы различные металлы (Pt, Cr, Ni, Ag, Cu, Zn).

С целью устранения влияния возможных примесей хромовый ангидрид подвергался трехкратной перекристаллизации. Условия, при которых производились измерения, поддерживались строго постоянными, температура 20°, перемешивание отсутствовало. Во всех опытах для устранения влияния на катодные процессы анодных продуктов электролиза применялся один и тот же электролизер с разделением анодного и катодного пространства фильтром Шотта. Площадь катода при всех измерениях сохранялась одна и та же ∼1 см². Для снятия поляризационных кривых на Сг, Ni, Zn и Cu указанные металлы предварительно

осаждались на платиновом катоде.

Наблюденная нами зависимость силы тока от потенциала катода приводится на рис. 1, 2, и 3.

Как следует из опытных данных, на платиновом, медном и серебряном катодах имеют место заметные спады силы тока. Для окисленной платины резкое падение силы тока происходит в интервале потенциалов

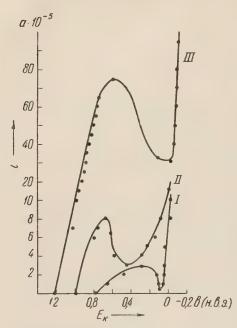


Рис. 1. Поляризация Рt-катода в растворе CrO_3 . I = 0.1 M CrO_3 , II = 1.0 M CrO_3 , III = 3.0! M CrO_3

+0.7-+1.0 в (рис. 1), для меди +0.4-+0.25 в, для серебра +0.3-+0.0 в (рис. 2), т. е. как раз вблизи потенциалов нулевых зарядов перечисленных металлов (4 , 6 , 7). При снятии поляризационных кривых на хромовом, никелевом, цинковом катодах заметного снижения силы тока не наблюдалось, что вполне согласуется с тем фактом, что нулевые точки этих металлов расположены в более отрицательной области; для хрома — 1.05 в (6), никеля — 0.3 в (7), цинка — 0.63 в (8).

Учитывая далее, что на потенциал восстановленных анионов оказывают заметное действие посторонние катионы в электролите (4), мы исследовали влияние катионов Sr (в виде SrCO₃) на ход поляризационных кривых на серебряном и хромовом электродах. Было обнаружено, что добавление $SrCO_3$ в количестве $2 \cdot 10^{-3}$ M устраняет спад тока на поляризационной кривой для серебряного катода (рис. 2, кривые II, III) и смещает потенциал к более поло-

жительным значениям. Повидимому, катионы стронция, адсорбируясь на серебряном катоде, уменьшают отрицательный заряд поверхности металла. Одновременно добавка SrCO₃ в количестве $2 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-2}$; 10^{-1} M

не изменяла хода поляризационной кривой на хромовом катоде (рис. 3, кривые *III*, *V*). Небольшое несовпадение кривой в области положительных потенциалов вызвано в данном случае различием степени окисления катода.

Результаты исследования свидетельствуют, таким образом, что при электроосаждении хрома из водных растворов хромового ангидрида на катодах из различных металлов во всех случаях и наблюдается непосредственное восстановление хромовых анионов.

Такой вывод находится в согласии с данными Кольтгофа и Лингейна (⁹), которые установили, что в нейтральных незабуфе-

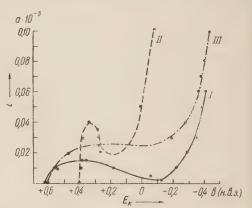


Рис. 2. Поляризация катода в растворах ${\rm CrO_3}.~I-0,1~M~{\rm CrO_3},~{\rm катод}~{\rm Ag};~II-0,1~M~{\rm CrO_3},~{\rm катод}~{\rm Cu};~III-0,1~M~{\rm CrO_3}++2\cdot10^{-3}~M~{\rm SrCO_3},~{\rm катод}~{\rm Ag}$

ренных растворах полярограмма восстановления хромата состоит из четырех волн: -0.3; -1.0; -1.0; -1.5; -1.7 в. Первая волна соответствует неполному восстановлению $Cr^6 \rightarrow Cr^3$, последние три отвечают реакциям:

$$CrO_4'' + 3e + 4H_2O \rightarrow Cr(OH)_3 + 5OH',$$

 $CrO_4'' + 4e + 4H_2O \rightarrow Cr(OH)_2 + 6OH,$
 $CrO_4'' + 6e + 4H_2O \rightarrow Cr^0 + 8OH'.$

В буферных растворах с pH 8—9 образуются только две волны, отвечающие восстановлению хромата до трехвалентного и металлического хрома.

Эти результаты согласуются также с опытами Мюллера (1) и Либрейха (2), установивших ряд перегибов в кривых I-E при электроссами украина украина

троосаждении хрома из растворов хромового ангидрида.

Наиболее интересным, однако, является тот факт, что поляризационные кривые, снятые Мюллером на платиновом катоде в 30% растворе

СгО₃, также имеют спады тока (рис. 4, кривая ІІ). Подобную аномалию в ходе поляризационных кривых Мюллер объяснил образованием на катоде пассивной пленки (1). Исходя из указанной точки зрения, следовало бы ожидать заметного уменьшения тока и при использовании хромового катода, который, как известно, также обладает большой СКЛОННОСТЬЮ пассивированию. Однако приведенные Мюллером опытные данные для хрома (рис. 4, III) и угля (рис. 4, I) свидетельствуют, что в случае применения таких катодов спадов тока не наблюдалось. Последние экспериментальные факты хорошо согла-

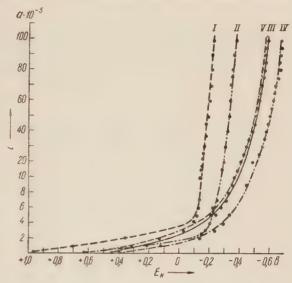


Рис. 3. Поляризация катода в растворе ${\rm CrO_3}$. I — 4 M ${\rm CrO_3}$, катод ${\rm Ni}$; II — 0,1 M ${\rm CrO_3}$, катод ${\rm Ni}$; III — 0,1 M ${\rm CrO_3}$, катод ${\rm Cr}$; IV — 0,1 M ${\rm CrO_3}$, катод ${\rm Zn}$; V — 0,1 M ${\rm CrO_3}$ +2·10⁻³ M ${\rm SrCO_3}$, катод ${\rm Cr}$

суются с положением потенциалов точек нулевых зарядов для использованных Мюллером электродов. Известно, что потенциал нулевого заряда платины (окисленной) соответствует значениям +0.4 - +1.0 в. Из рис. 4

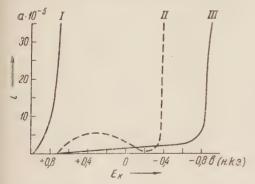


Рис. 4. Поляризационные кривые в 30% СгО₃ по Мюллеру. I — С, II — Pt, III — Сг

видно, что заметное уменьшение силы тока наблюдается именно в этом интервале.

Для нулевой точки угля наиболее вероятные значения 0,0— +0,2 в (8). Но, как видно, такой потенциал при использовании угольного электрода практически не достигается. Аналогичная картина наблюдается и на хромовом катоде, потенциал нулевого заряда которого близок к—1,0 в (6). Поэтому в двух последних случаях поляризационные кривые принимают нормальный вид, без спадов тока. Можно, следовательно,

сделать заключение, что давно описанные Мюллером опытные факты объясняются вполне удовлетворительно только на основе современных представлений о возможности непосредственного восстановления хроматных анионов на катоде.

Следует отметить, что описанная выше картина в основных чертах аналогична наблюденной нами ранее при электроосаждении меди из

пирофосфатного комплексного электролита, где особенности электровос-

становления аниона выступают наиболее отчетливо (10-12).

Нетрудно заметить что наблюдавшиеся Мюллером и Либрейхом и другими исследователями слизистые образования на катоде имеют ту же природу, что и катодные пленки в пирофосфатной ванне, т. е. вызываются концентрационными изменениями в прикатодном слое (11). Факт повышения концентрации гидроокиси трехвалентного хрома Сг(ОН)3, произведение растворимости которой очень мало (5,4 · 10-31), возможен при одном условии, а именно, если на катоде будут восстанавливаться хроматные анионы по схеме, приведенной выше. Следствием плохой растворимости гидроокиси хрома в католите является выделение ее на катоде, что препятствует нормальному осаждению хрома при относительно низких плотностях тока. При высоких плотностях тока порисходит незначительное выделение хрома, но в совершенно неудовлетворительной форме. Применяемая в практике гальванического хромирования добавка ионов SO, препятствует процессу образования вязкой пленки на катоде вследствие того, что трехвалентный хром обладает способностью давать с анионами SO, хорошо растворимые в воде комплексы (3). Кроме того, добавка подобных анионов вообще задерживает коагуляцию коллоидных частиц.

Для решения вопроса о природе анионов, участвующих в катодной реакции (CrO_4^* или $Cr_2O_7^*$), в дальнейшем необходимо специально исследовать изменения рН в прикатодном слое как функцию концентрации CrO_3 , плотности тока и других факторов электролиза. Можно ожидать, что в данном случае рН прикатодного слоя, подобно никелевой ванне (12), оказывает решающее влияние на электродную реакцию.

Таким образом, выдвинутая в данном исследовании точка зрения на механизм катодного осаждения в хромовой ванне может объяснить экспериментальные факты, которые до сих пор не находили удовлетворительного толкования.

Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова

Поступило 28 **X** 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. Мüller, Zs. f. Elektrochem., **32** (1926); **33** (1927). ² Е. Libreich, ibid., **27** (1921); **29** (1923); **33** (1927). ³ Г. Реми, Учебник неорганической химии, ч. II, 1933, стр. 62, 71. ⁴ А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий и др., Кинетика электродных процессов, М., 1952. ⁵ Т. А. Крюкова, ДАН, 65, 517 (1947); А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, ДАН, **80**, 907 (1951); Н. В. Николаева, Н. С. Шапиро, А. Н. Фрумкин, ДАН, **36**, 581 (1952). ⁶ Р. М. Васенин, ЖФХ, **27**, 879 (1953). ⁷ С. Глесстон, Введение в электрохимию, доп. Б. Н. Кабанова, 1951, стр. 726. ⁸ Справочник химика, **3**, 1952, стр. 591. ⁹ Ј. М. Коlthoff, Ј. Ј. Lingein, J. Ат. Chem. Soc., **62**, 852 (1940). ¹⁰ А. И. Левин, Е. А. Укше, Н. С. Брылина, ДАН, **88**, 697 (1953). ¹¹ А. И. Левин, Е. А. Укше, ДАН, **91**, 1045 (1953). ¹² Г. С. Воздвиженский, М. Березин, ЖПХ, **24**, 832 (1951).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Н. НИКИТИН и Е. И. ПОКРОВСКИЙ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ И ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОШЕНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 25 XII 1953)

Известно, что многие полимеры способны находиться частично или полностью в кристаллическом состоянии. Обычно содержание кристаллической фазы в полимере определяется рентгенографическим или дилатометрическим мотодом. Как следует из работ, появившихся в последнее время, кристалличность полимера часто проявляется в инфракрасном спектре. Можно считать установленным фактом, что переход полимера в кристаллическое состояние обнаруживается в инфракрасном спектре по появлению новых полос поглощения (1-4). Эти полосы поглощения характерны для кристаллического состояния и исчезают при переходе в аморфное состояние.

В настоящем сообщении приводятся данные, полученные при исследовании температурной зависимости интенсивностей полос поглощения инфракрасного спектра поглощения полиэтилена в интервале температур 20—250°. Измерения проводились на спектрометре с призмой из NaCl (6,5—14 р); толщина образца 0,01 см. Был учтен фон и рассеян-

ный свет.

Как и в ранее опубликованных работах (1,4), мы наблюдали в полиэтилене полосу 730 см⁻¹, которая характеризует кристаллическое состояние; она исчезает при плавлении. Определение кристалличности полиэтилена по полосе 750 см⁻¹ затруднено вследствие близости полосы 720 см⁻¹. Кроме того, при определении коэффициента поглощения полосы 730 см⁻¹ необходимо знать процент кристалличности полиэтилена хотя бы при одной температуре, однако до сих пор нет надежных методов определения кристалличности в полиэтилене. Определение коэффициента поглощения для полосы 730 см⁻¹ из спектров кристаллических углеводородов также сложно.

Для определения абсолютного процента кристалличности и температур плавления мы использовали полосу $1308~{\rm cm^{-1}}$. Как было нами установлено, эта полоса характеризует аморфную фазу в полиэтилене. Интенсивность полосы $1308~{\rm cm^{-1}}$ увеличивается при плавлении полиэтилена вплоть до перехода вещества в аморфное состояние. Принадлежность этой полосы к аморфной фазе была подтверждена нами исследованием более простых углеводородов. Так, в углеводородах $C_{16}H_{34}$, $C_{20}H_{42}$, $C_{32}H_{66}$, $C_{26}H_{74}$ полоса $1308~{\rm cm^{-1}}$ отсутствует в кристал-

лическом состоянии и появляется при плавлении.

На рис. 1 приведена кривая зависимости пропускания от температуры для полосы 1308 см $^{-1}$ одного из образцов полиэтилена. Так как полиэтилен при комнатной температуре частично находится в аморфном состоянии, то в нем наблюдается полоса 1308 см $^{-1}$. Интенсивность этой полосы постоянна до начала температуры плавления t_1 . В интервале температур $t_1 - t_2$ происходит плавление кристаллитов и увели-

чение аморфной фазы, что приводит к увеличению интенсивности полосы $1308~{\rm cm^{-1}}$. Выше температуры t_2 полиэтилен целиком находится в аморфном состоянии; дальнейшее увеличение температуры не сказывается на интенсивности полосы $1308~{\rm cm^{-1}}$. Кривая на рис. 1 позволяет определить начальную t_1 и конечную t_2 температуры плавления полиэтилена. Определенные таким образом температуры плавления практически совпадают с температурами, полученными дилатометрическим методом.

Для определения кристалличности полиэтилена мы предлагаем следующий метод. При температуре выше t_2 концентрация аморфной

фазы $C_a = 1$; тогда по закону Бугера — Лемберта — Беера имеем:

$$D_1 = KC_a d, (1)$$

где D_1 — оптическая плотность у 1308 см $^{-1}$ при температуре $t>t_2$; K — коэффициент поглощения; d — толщина слоя. При температуре ниже t_2 имеем:

$$D_2 = KC_a'd, (2$$

где $C_{\rm a}^{'}$ — концентрация аморфной фазы при температуре ниже t_2 . Из уравнений (1) и (2), зная, что $C_{\rm a}=1$, получим:

$$C_{\mathrm{a}}^{'}=\frac{D_{2}}{D_{1}}$$
.

Таким образом, измеряя оптическую плотность при двух температурах, легко определит процент кристалличности $C_{\kappa}=(1-C_{\rm a}')$ 100 для любой температуры.

В предложенном методе исключаются ошибки измерения толщин образца и изменения коэффициента K для образцов с различным

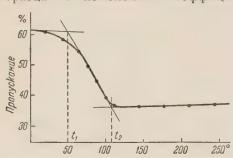


Рис. 1. Кривая зависимости пропускания от температуры для полосы 1308 см⁻¹

молекулярным весом. Процент кристалличности для образца по лиэтилена при 20° составляет $56,6^{\circ}$; температуры плавления $t_1=50^{\circ}$; $t_2=111^{\circ}$ (см. рис. 1).

Можно полагать, что полоса 1308 см⁻¹ относится к деформационному колебанию СН₂-групп. Отсутствие этой полосы в твердых углеводородах и появление ее при их плавлении, равно как и увеличение интенсивности полосы в полиэтилене при плавлении, позволяет предполагать, что

полоса 1308 см⁻¹ относится к изогнутому поворотному изомеру. В спектре полиэтилена также изменяются с температурой интенсивности сложной полосы 1380 см⁻¹ (разрешаемой на призме LiF) и полос 730 и 720 см⁻¹. Кривые зависимости пропускания от температуры полос 1380, 730 и 720 см⁻¹ изображаются S-образной линией; точки перегиба соответствуют началу и концу плавления.

Приносим благодарность М. В. Волькенштейну и О. Б. Птицыну

за обсуждение результатов.

Институт высокомолекулярных соединений Академии наук СССР Поступило 16 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ R. G. Stein, G. B. B. M. Sutherland, J. Chem. Phys., **21**, No. 2, 370 (1953). ² W. E. Mochel, M. B. Hell, J. Am. Chem. Soc., **71**, No. 12, 4082 (1949). ³ B. L. Burton, W. H. Cobbs, V. C. Haskell, J. Polymer. Sci., **7**, No. 5 569 (1951). ⁴ M. Rugg, J. J. Smith, I. H. Wartman, ibid., **11**, No. 1, 1 (1953).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. Н. РЯБИНИН, А. М. МАРКЕВИЧ и И. И. ТАММ

ОБРАЗОВАНИЕ ОКИСИ АЗОТА ПРИ АДИАБАТИЧЕСКОМ СЖАТИИ ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 14 XII 1953)

Реакция образования окиси азота из элементов давно привлекает внимание исследователей. В литературе высказывались соображения как о термическом характере процесса, при котором выход окиси азота определяется исключительно величиной максимальной температуры, при которой протекает реакция, так и об индуцированном окислении азота, при котором процесс образования окиси азота связывался с химическими процессами, происходящими при горении. Представления о нетермическом, а индуцированном характере процесса вызывали надежды на возможность получения очень больших выходов окиси азота.

Советские ученые провели широкое систематическое исследование реакции образования окиси азота. В работах Н. Н. Семенова, Я. Б. Зельдовича, П. Я. Садовникова, Д. А. Франк-Каменецкого (1) было изучено образование окиси азота при различных условиях. В результате этих работ было установлено, что выход окиси азота должен определяться нетолько кинетикой процесса, но в значительной степени и скоростью

охлаждения продуктов реакции — закалкой смеси.

Задачей настоящей работы являлось изучение образования окиси азота из воздушных смесей в условиях быстрого адиабатического сжатия и расширения, которые обеспечивали высокую скорость охлаждения продуктов реакции (²), существенно большую применявшейся другими авторами. Для проведения работы использовалась сконструированная одним из авторов данной статьи специальная адиабатическая установка (3). В этой установке сжатие газа осуществлялось за очень короткое время, так что практически отсутствовал теплообмен газа со стенками установки, которые за время сжатия оставались холодными. Поэтому процесс можно было считать адиабатическим. Сжатие газа происходилопри движении поршня внутри ствола, один из концов которого был герметически закрыт. Приведение поршня в движение осуществлялось сжатым воздухом или азотом. Данная установка позволяла получать очень быстрые сжатия газа до давлений порядка 10 000 кГ/см2. Установка была снабжена устройствами, позволяющими производить измерения объема сжимаемого газа и его давления в момент максимального сжатия. Установка работала в однотактном режиме. В таких условиях поршень совершил один цикл полета вперед (сжатие) и назад (расширение) и останавливался в исходном положении. Определение времени и режима цикла осуществлялось пьезокварцевым манометром и регистрировалось при помощи шлейфового осциллографа.

Продолжительность как всего цикла, так и его отдельных элементов определялась массой поршня и исходным давлением сжатого воздуха.

Таким образом, путем подбора поршней различной массы возможно было получать различные времена сжатия и расширения, что весьма су-

щественно для кинетики процесса. Мы располагали набором поршней с различными массами, наибольший поршень весил 375 г и наименьший 141 г. Применение более легкого поршня позволяло сократить продолжительность цикла примерно в 1,5 раза по сравнению с тяжелым. При адиабатическом сжатии газа одновременно с повышением давления происходит повышение его температуры. При этом при равном сжатии у одноатомных газов температура получается значительно большей, чем у двухатомных, вследствие большей теплоемкости последних.

В настоящей работе изучалось образование окиси азота при сжатии воздуха и смеси воздуха с аргоном 1:1. Аргон примешивался к воздуху

для повышения температуры при сжатии.

Анализ подвергнутых адиабатическому сжатию газов на содержание окиси азота производился путем окисления окиси азота до азотной кислоты. Для анализа отбирался весь подвергавшийся сжатию газ (около 140—160 мл). Отбор газа производился в эвакуированную литровую стеклянную колбу, на дно которой предварительно заливалось 25 см3 1% раствора перекиси водорода. В опытах с воздухом вместо 1% раствора перекиси водорода применялась дестиллированная вода. Это замедляло процесс окисления, но не сказывалось на точности анализа. Отбор пробы производился непосредственно после опыта с таким расчетом, что время нахождения газа в стволе после сжатия составляло не более 1—2 сек. После отбора пробы колба заполнялась воздухом до атмосферного давления и герметически закупоривалась. По истечении суток образовавшаяся азотная кислота оттитровывалась 0,01 N щелочью. Вычисленный отсюда выход окиси азота (см. табл. 1) выражен в процентах от общего количества газа в момент максимального сжатия. Учет потерь газа при сжатии вносился на основании специально поставленных из мерений.

Таблица 1 Выход окиси азота при адиабатическом сжатии воздуха и смеси воздух—аргон 1:1

смеси воздух—аргон 1:1								
Степень	Макс. дав- ление сжатия в кГ/см ²	Окись азота в °/0	Степень сжатия	Макс. дав- ление сжатия в кГ/см ²	Окись азота в º/ ₀	Степень сжатия	Макс. дав- ление сжатия в кГ/см ²	Окись азота в %
	0	пыты	с возд	ухом (мас	сса порш	ня 187 г)		
330 435 470 530	3000 5300 5500 6000	$\left \begin{array}{c} 0,00\\ 0,04\\ 0,07\\ 0,20 \end{array}\right $	515 620 710 620	6500 7000 7700 7500	$ \begin{array}{c c} 0,32 \\ 0,43 \\ 0,67 \\ 0,72 \end{array} $	760 720 690 720	8300 8900 8900 8300	0,95 0,95 1,01 1,02
	Опыты с	о смес	сью во	здух — а р	огон ()	иасса пор	ошня 375 г	`)
108 130 142 146 157 165 171	600 850 930 1000 1050 1100 1250	0,00 0,01 0,01 0,03 0,06 0,11 0,18	179 201 208 232 260 272 305	1100 1500 1650 1700 2350 2800 3200	0,21 0,48 0,53 0,77 1,06 1,13 1,26	348 377 570 500 625 625	4250 5000 7300 6500 7100 7400	1,38 1,43 1,50 1,53 1,57 1,57
Оп	ыты со с	смесью	возду	х — арго	н 1:1 (масса пор	эшня 141,5	r)
130 145 152 160 179 195	900 4100 1200 4280 4570 4900	$\begin{array}{c c} 0,03 \\ 0,06 \\ 0,11 \\ 0,22 \\ 0,39 \\ 0,59 \end{array}$	195 205 223 223 240 240	1900 2070 2400 2400 2800 2500	0,64 0,82 1,04 1,07 1,20 1,24	260 284 282 298 292	2800 3400 3500 3600 3900	1,32 1,45 1,47 1,51 1,57

Выход окиси азота в зависимости от максимального давления сжатия представлен на рис. 1, где по оси ординат нанесено содержание окиси азота в процентах и по оси абсцисс — максимальное давление сжатия.

В этих опытах было установлено, что при адиабатическом сжатии воздуха окись азота образуется при достижении давления 5000 кГ/см² *. В смеси воздух — аргон 1:1 образование окиси азота начинается при давлении сжатия около 1000 кГ/см². Дальнейшее увеличение давления

приводило в обоих случаях к увеличению выхода окиси азота.

Данные эксперименты совершенно однозначно доказывают термическую природу реакции образования окиси азота из элементов. Действительно, о каком индуцированном характере можно говорить, если эта реакция протекает в смеси, состоящей только из азота и кислорода, находящихся при очень высокой температуре в сосуде с холодными стенками.

Из рассмотрения кривой, полученной при сжатии воздуха, видно, что выход окиси азота при увеличении максимального давления сжатия от 5000 до 9000 кГ/см²

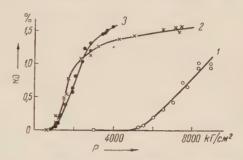


Рис. 1. Зависимость выхода окиси азота от максимального давления сжатия. 1—сжатие воздуха, масса поршня 187 г; 2—сжатие смеси воздух—аргон 1:1, масса поршня 375 г; 3—сжатие смеси воздух—аргон 1:1, масса поршня 141,5 г

непрерывно возрастает и достигает 1%. В этой области увеличение темпе-

ратуры ведет к увеличению выхода окиси азота.

Добавка аргона к воздуху 1: 1 приводит к значительному повышению температуры при равных давлениях сжатия. В этих смесях окись азота начинает образовываться уже при значительно меньших давлениях, причем оказалось, что кривые имеют перегиб, после которого выход окиси азота начинает приближаться к насыщению. В опытах с тяжелым поршнем (375 г) перегиб наступает при давлении около 1700 кГ/см², и при 7400 кГ/см² выход достигает 1,57%. Уменьшение массы поршня приводит к сокращению времени сжатия и позволяет достичь равных значений выхода окиси азота в области насыщения при меньших давлениях сжатия. Выход окиси азота составлял 1,57% при давлении 3900 кГ/см², а перегиб кривой наступал при давлении 2500 кГ/см².

Из этих опытов следует, что скорость охлаждения продуктов реакции — закалка смеси — оказывает весьма существенное влияние на выход окиси азота.

Поступило 8 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий, Окисление азота при горении, 1947. ² Ю. Н. Рябинин, А. М. Маркевич, И. И. Тамм, ДАН, 94, № 6 (1953). ³ Ю. Н. Рябинин, ЖЭТФ, 23, 4, 461 (1952). ⁴ Ю. Б. Харитон, Н. М. Рейнов, В. Г. Клязер, Научно-исследовательские работы химических институтов и лабораторий Академии наук СССР за 1940 г., Сборн, рефератов, 1941, стр. 121.

^{*} Впервые окислы азота при адиабатическом сжатии воздуха были получены Ю. Б. Харитоном, Н. М. Рейновым, В. Г. Клязером (4).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. ШАТЕНШТЕЙН и Л. Н. ВАСИЛЬЕВА

О ВЗАИМНОМ ВЛИЯНИИ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ НЕКОТОРЫХ ЭТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПО ОПЫТАМ С ИЗОТОПНЫМ ОБМЕНОМ ВОДОРОДА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 25 XII 1953)

Эта статья примыкает к предыдущей работе (1), где метод изотопного обмена был использован для изучения взаимного влияния атомов в молекулах некоторых ароматических углеводородов. Кроме того, целью статьи является дополнительное обоснование и уточнение высказанных ранее (2, 3) положений относительно изотопного обмена водорода в алкенах.

Мы установили, что в алкенах нормального строения с двойной связью в начале молекулы при катализе раствором амида калия в жидком дейтероаммиаке обмениваются на дейтерий все атомы водорода. Полный обмен водорода наблюдался даже в цетене — углеводороде с 16 атомами углерода. Высказано предположение, что на дейтерий легче всего обмениваются атомы водорода в аллильном положении (эффект сопряжения простой и кратной связи), причем полный обмен водорода в длинной молекуле вызван миграцией двойной связи вдоль цепи атомов углерода.

1. В первую очередь следовало подтвердить прямым опытом, что при обмене водорода в алкене с длинной цепью атомов углерода и с двойной связью в ее начале решающую роль играет именно двойная связь. Для этого поставлены параллельные опыты с цетеном и цетаном *. Раствор амида калия в жидком дейтероаммиаке ($C_{\text{KND}_2} = 0.8 \, N$) встряхивали с цетеном и цетаном при 100° в течение 100 час. В цетене обменялось около 28 атомов водорода. Концентрация дейтерия в воде от сожжения цетена $C_{\text{D}_2\text{O}} = 3.4$ мол. %, тогда как концентрация дей-

терия в воде от сожжения цетана составляла только 0,05%.

Изотопный обмен водорода в насыщенных углеводородах при катализе раствором амида калия в очень жестких условиях, вообще говоря, возможен. Установленный ранее (2) факт обмена водорода в гептане подтверждается следующими опытами, выполненными Е. А. Израилевич с двумя тщательно очищенными препаратами гептана **. Гептан встряхивали с раствором амида калия ($0.8\,N$) в жидком дейтероаммиаке с концентрацией дейтерия, близкой к 100%. Контрольными опытами проверялась полнота удаления аммиака из гептана после опытов; T— продолжительность встряхивания реакционной смеси при 120° .

Препарат № 1 (т. кип. 98,5°; d_4^{20} 0,68373; n_D^{20} 1,38763): T=144 часа $C_{\rm D_2O}=13$ ат. %; T=500 час., $C_{\rm D_2O}=17,7$ ат. %.

"Препарат № 2 (т. кип. 98,4°; n_D^{20} 1,3876): T=180 час., $C_{\rm D_2O}=13,0$ ат. %). В наиболее продолжительном опыте удалось обменять на дейтерий около 3 атомов водорода в гептане.

^{*} Чистый препарат цетана предоставлен нам М. С. Эвентовой. ** Препараты предоставлены нам Б. А. Казанским и А. Л. Либерманом. Константы измерены А. Л. Либерманом.

Чтобы показать, насколько более реакционноспособным является алкен по сравнению с алканом, напомним $(^2)$, что в гексене при 50° и концентрации амида калия в 16 раз меньшей $(0,05\ N)$ 7 атомов водорода обмениваются уже через 3 часа. Важно более подробно изучить обменводорода в предельных углеводородах разного строения.

2. Предположение о том, что изотопный обмен водорода в алкенах с длинной цепью углеродных атомов вызван перемещением двойной свя-

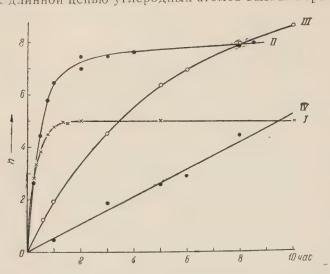


Рис. 1. I — пропилен, II — изобутилен, III — триметилэтилен, IV — тетраметилэтилен

зи, ранее было обосновано тем, что в 2,4,4-триметилпентене-1 — углеводороде с четвертичным атомом углерода, препятствующим перемещению двойной отсутствует связи, обмен в той части молекулы, которая отделена от двойной связи четвертичным атомом углерода Для подтверждения блокирования обмена водорода в алке четвертичным нах атомом углерода, по ставлены опыты с уг леводородом $C_{12}H_2$ содержащим два че

вертичных атома углерода*. $CH_2 = CHCH_2C(CH_3)_2 C(CH_3)_2CH_2CH = CI$ (т. кип. 177,5°; d_4^{20} 1,4394; n_D^{20} 1,4420). Даже в жестких условиях (100°, продолжительность опыта более 100 час., $C_{\rm KNH_2} = 0.8$ Л обменялось только 10 из 22 атомов водорода, т. е. в метильных группах, отделенных от двойных связей четвертичными атомамя

углерода, атомы водорода не обменялись.

3. Неодинаковая подвижность атомов водорода в молекулах алкенов в зависимости от их положения по отношению к двойной связа с большей отчетливостью выявлена в опытах с пропиленом и изобу тиленом. Углеводороды получены Н. А. IЦегловой дегидратацием соответствующих спиртов над окисью алюминия при 350—400°. Спирти предварительно обезвоживали и фракционировали. Кинетические опыта по изотопному обмену водорода выполнены при 25° с раствором амиди калия (0,05 — 0,005 N) в жидком дейтероаммиаке. Чтобы оборват реакцию, реакционную смесь выливали в ампулу с безводным сернокислым никелем, который связывал аммиак. Углеводород, полностью освобожденный от аммиака, сжигали в печи над окисью меди в тока азота. Сводка результатов представлена в табл. 1.

Вид кинетических кривых показан на рис. 1. Первые 3 атом водорода в молекуле пропилена обмениваются уже через 15 мин $(k \sim 10^{-3} \text{ сек.}^{-1})$. В течение 1,5—2 час. обмениваются следующи 2 атома $(k \sim 4 \cdot 10^{-4} \text{ сек.}^{-1})$, тогда как обмен последнего атома водород (очевидно, в метиновой группе) происходит гораздо медленнее. (В скоб ках указаны грубо ориентировочные значения константы скорост обмена, вычисленные по уравнению мономолекулярной реакции (см рис. 1, I).) В молекуле изобутилена быстро обмениваются 6 атомо

^{*} Представлен нам А. Д. Петровым и Л. Н. Лаврищевой. Константы измерен Л. Н. Лаврищевой.

					Taulin		
Вещество	Т-рав С	Т	m	c_p	c_{B}	n	k · 10 ⁵ , сек1
Пропилен	25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 2	15 M. 20 30 45 1 ч. 1 ч. 19 м. 1 30 2 5 10 24 256 665 30 м. 19 ч. 50 м.	30 56 48 38 54 30 45 10 14 23 30 50 20 25 20	4,74 5,10 4,74 5,10 4,74 4,74 4,74 4,74 4,74 4,74 4,74 4,7	1,89 2,49 2,63 3,30 3,34 3,34 3,08 3,25 3,25 4,22 4,10 2,63 3,14	2,8 3,3 3,8 4,5 4,9 4,8 5,1 5,1 5,0 5,2 6,2 4,2 5,3	
Изобутилен	25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 2	15 M. 15 30 30 45 1 ч. 2 2 2 2 3 4 4 8 7 ч. 30 м.	42 53 64 62 47 66 57 53 29 61 32 70 50 36	4,86 4,86 4,86 4,86 5,10 4,86 4,86 4,86 4,34 4,86 4,86 4,86 4,86	1,35 1,51 2,36 2,30 3,16 3,42 3,66 3,52 3,34 3,94 3,48 3,82 4,10 4,10	2,5 2,8 4,3 4,2 5,7 6,4 7,0 6,7 7,3 7,4 7,6 7,2 7,9 8,0	
Триметилэтилен	25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25	35 м. 1 ч. 3 3 5 6 8 10	57 37 51 49 57 85 84 58	5,00 5,00 5,00 5,00 5,00 5,00 5,00 5,00	0,55 0,85 1,79 1,96 2,84 3,04 3,48 3,72	1,2 1,9 4,1 4,5 6,4 6,9 7,9 8,6	5,9 5,8 5,0 5,4 5,3 5,2 5,1 5,2
Тетраметилэтилен	25 25 25 25 25 25 25 50 50	1 ч. 3 5 6 8 1 ч. 10 м.	77 111 58 54 60 61 93	5,00 5,00 5,00 5,00 5,00 5,00 5,00 5,00	0,17 0,73 0,94 1,03 1,59 1,40 3,30	0,5 1,9 2,6 2,8 4,4 3,8 9,0	1,3 1,5 1,2 1,1 1,3 9,1 9,1
$C_{12}H_{22}$	25 25 25 400 400 400	20 m. 1 q. 6 100 100 100	166 148 109 228 138 143	5,00 5,00 5,00 4,34 5,00 5,00	0,61 1,31 1,73 1,66 1,82 2,01	3,0 6,5 8,7 9,5 9,2 10,0	

 $[*]c_p$ — концентрация дейтерия в аммиаке (ат. %); c_B — концентрация дейтерия (ат. %) в воде от сожжения углеводорода после опыта; m — число молей аммиака на 1 моль углеводорода; n — число атомов водорода, обменявшихся на дейтерий. Коэффициент распределения дейтерия принят равным 0.9.

водорода в метильных группах ($k \sim 7 \cdot 10^{-4}$ сек. $^{-1}$). Скорость обмена водорода в метиленовой группе изобутилена значительно меньше

 $(k_1 \sim 9 \cdot 10^{-5} \text{ сек.}^{-1})$ (рис. 1, II).

Мы измерили также скорость обмена водорода в аллильных группах углеводорода $C_{12}H_{22}$ с двумя четвертичными атомами углерода. Результаты измерений, выполненных с раствором амида калия ($C_{\text{KND}_2} = 0.05 \, N$) при 25° , представлены в табл. 1. Эти же данные, но в расчете на одну аллильную группу могут быть сопоставлены с данными для пропилена.

Приведенные результаты позволяют сделать вывод о том, что в рассмотренных соединениях наиболее подвижными являются атомы

водорода в аллильном положении.

4. Молекулы пропилена и изобутилена полярны. Дипольный момент пропилена равен 0,35 D, а изобутилена 0,49 D. В соответствии с высказанным взглядом (1, 3) относительно механизма изотопного обмена водорода в растворе, в шелочной среде наиболее подвижными являются атомы водорода в тех С — Н-связях, которые составляют положительный полюс диполя, т. е. в метильной группе.

Сопоставление скорости обмена водорода в изобутилене (см. рис. 1, II) и тетраметилэтилене (рис. 1, IV) обнаруживает влияние полярности молекулы на обмен. В обеих молекулах имеется одинаковая группировка

атомов $\binom{\text{CH}_3}{\text{CH}_3}\text{C}=$), но в молекуле тетраметилэтилена метильные группы

не являются положительным полюсом молекулы вследствие ее симметрии. Скорость обмена резко снижается ($k=1,3\cdot 10^{-5}$ вместо $7\cdot 10^{-4}$ сек. для изобутилена) *. Если же нарушить симметрию, заместив одну из $\mathrm{CH_3}$ -групп на атом H, то молекула становится полярной (дипольный момент триметилэтилена равен 0,47 D) и обмен ускоряется. Константа скорости изотопного обмена водорода в триметилэтилене $k\sim 5\cdot 10^{-5}$ сек. (см. также рис. 1, III).

Чистые препараты три- и тетраметилэтилена предоставлены Б. А. Казанским и И. В. Гастунской. Триметилэтилен получен восстановлением изопрена, а тетраметилэтилен из 2,3-диметилбутадиена-1,3. Вещества разогнаны на эффективной колонке. По измерениям И. В. Гастунской, константы триметилэтилена: т. кип. 38.5° ; d_4^{20} 0,6628; n_D^{20} 1,3878; кон-

станты тетраметилэтилена: т. кип. 73,2°; d_4^{20} 0,7110; n_D^{20} 1,4144.

Описанные выше опыты, представляющие собой попытку изучения взаимного влияния атомов в молекулах алкенов методом изотопного обмена водорода, подтвердили основные положения относительно изотопного обмена водорода в этом классе углеводородов, высказанные ранее. Безусловно, потребуется длительная работа, прежде чем будут разъяснены детали механизма обменной реакции.

Приносим благодарность Б. А. Казанскому, И. В. Гастунской, А. Л. Либерману, А. Д. Петрову, Л. Н. Лаврищевой, Н. А. Щегловой

и М. С. Эвентовой за предоставление препаратов.

Поступило 3 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А.И. Шатенштейн, Е.А.Израилевич, ДАН, **94**, 941 (1954). ² А.И.Шатенштейн, Л.Н.Васильева и др., ДАН, **85**, 381 (1952). ³ А.И.Шатенштейн, Усп. хим., **21**, 914 (1952).

^{*} Эпергия активации изотопного обмена водорода в тетраметилэтилене $Q\sim 15\,$ ккал.

БИОХИМИЯ

Т. Т. БОЛОТИНА и А. Н. ПЕТРОВА

ФОСФОГЛЮКОМУТАЗА КЛУБНЕЙ КАРТОФЕЛЯ ПРИ ИХ СОЗРЕВАНИИ И ХРАНЕНИИ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 7 І 1954)

Наши предыдущие исследования показали, что экстракты клубней картофеля обладают фосфоглюкомутазным действием — превращают глюкозо-1-фосфат в глюкозо-6-фосфат. Фосфоглюкомутаза экстрактов клубней картофеля находится в определенных взаимоотношениях с фосфоролазой. Оба фермента, воздействуя на один и тот же субстрат, глюкозо-1-фосфат, как бы конкурируют между собой. При повышенной активности одного фермента действие другого понижено, и наоборот (1).

В настоящем сообщении приводятся исследования некоторых свойств фосфоглюкомутазы клубней картофеля, а также данные изучения фосфоглюкомутазы и фосфоролазы экстрактов клубней в разные периоды ве-

гетации картофеля и при его хранении.

Опыты были поставлены с клубнями картофеля сорта Лорх, выращенного на опытных полях ВНИИСП. Пробы для исследования брались: 1) во время цветения картофеля, 7 VIII 1952 г., 2) после уборки картофеля, 26 IX 1952 г. и 3) после 1 мес. хранения картофеля, 26 X 1952 г. (клубни сохранялись при комнатной температуре). Исследования проводились в 4 повторностях.

Приготовление недиализованных экстрактов, а также определение фосфоглюкомутазной активности (превращение глюкозо-1-фосфата в глюкозо-6-фосфат) и синтезирующего действия экстрактов производилось по ранее описанной методике (1). Активность того и другого фермента определялась одновременно, в одной и той же инкубационной смеси.

Полученные данные приводятся на рис. 1.

Из приведенных данных следует, что фосфоглюкомутазная активность недиализованных экстрактов уменьшается по мере созревания клубней и накопления в них крахмала: так, во время цветения картофеля превращение легкогидролизуемого фосфора в трудногидролизуемый составляло 45—68%; после же снятия урожая эта реакция происходила лишь в пределах 13—47%.

Противоположная картина наблюдалась в отношении синтезирующего действия экстракта: оно возрастало по мере созревания клубней. Так, процент глюкозо-1-фосфата, превращенного в крахмал в первый период исследования колебался от 26 до 40%; во второй же период исследования, после снятия урожая, синтез значительно увеличился и достигал

50-71%.

Однако наиболее резкое уменьшение активности фосфоглюкомутазы и наиболее резкое повышение синтезирующего действия экстрактов клубней наблюдалось (как и в предыдущих исследованиях) после хранения клубней картофеля. Так, превращение легкогидролизумого фосфора в трудногидролизуемый составляло 0—7%, а процент синтеза крахмала 76—80%.

119

Нам удалось выяснить, что в экстрактах хранившихся клубней действие фосфоглюкомутазы не проявляется или проявляется в незначительной степени вследствие того, что этот фермент находится в заторможенном состоянии. Фосфоглюкомутазу этих экстрактов можно полностью реактивировать добавлением активаторв фосфоглюкомутазы животных тканей Na_2SO_3 и $MgSO_4$. Данные этих исследований представлены на рис. 2.

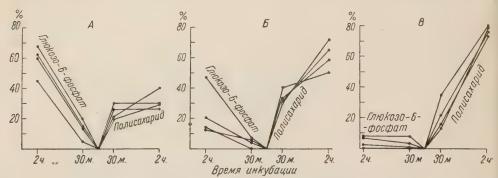


Рис. 1. Превращение глюкозо-1-фосфата в экстрактах клубней картофеля. A— первый срок, B— второй срок, B— третий срок. Инкубационная смесь: 1 мл экстракта+ +21 мг глюкозо-1-фосфата +5 мг гликогена $+H_2O$ до 3 мл

Мы видим, что экстракт хранившихся клубней обладает низким фосфоглюкомутазным действием (16%). При добавлении к тому же экстракту одного Na_2SO_3 или одного $MgSO_4$ фосфомутазная реакция активируется, через 2 часа превращение глюкозо-1-фосфата в глюкозо-6-фосфат



Рис. 2. Фосфоглюкомутазная активность экстрактов клубней картофеля. I-1мл экстракта+ + 10 мг глюкозо-1-фосфата + + 10 мг глюкозо-1-фосфата + + 10 мг + 10 же, что в 1 + 10 мл 10 мг, 10 мг,

достигает 50-60%. После прибавления к тому же экстракту одновременно и Na_2SO_3 и $MgSO_4$ фосфоглюкомутазное действие экстракта усиливается еще больше (70%). Таким образом, эти исследования показали, что Na_2SO_3 и $MgSO_4$ являются активаторами фосфоглюкомутазы клубней картофеля.

Данные, изложенные в настоящем сообщении, согласуются с нашими предыдущими исследованиями, показавшими, что по мере созревания клубней картофеля и накопления в них крахмала создается определенная направленность ферментативного действия в экстрактах: понижение общего расщепляющего действия и усиление синтезирующей активности экстрактов (2). Повидимому, в этих процессах фосфоглюкомутазе принадлежит большая роль. В клубнях молодого картофеля, когда активность фосфоглюкомутазы относительно велика, из сферы синтезирующего действия фосфоролазы выводится

определенное количество глюкозо-1-фосфата, вследствие чего, с одной стороны, меньшее количество глюкозо-1-фосфата синтезируется в полисахарид, с другой,— в экстракте накапливается большее количество редуцирующих веществ и расщепляющее действие выражено довольно резко.

По мере того, как фосфоглюкомутазное действие экстрактов падает, в сферу действия фосфоролазы включается большее количество глюкозо-1-фосфата, вследствие чего процесс синтеза возрастает, а количество редуцирующих веществ в экстракте, а также его расщепляющее действие падает. Несомненно, однако, что наряду к определенной ролью

фосфоглюкомутазы и фосфоролазы большая роль принадлежит и другим ферментам, участвующим в процессе синтеза и распада крахмала

в клубнях картофеля.

На основании опытов, с реактивированием фосфоглюкомутазы в экстрактах хранившихся клубней солями Na₂SO₃ и MgSO₄ мы можем предполагать, что, повидимому, механизм торможения действия фосфоглюкомутазы по мере созревания клубней состоит в том, что активаторы фосфоглюкомутазы как-то блокируются.

На основании изложенных фактов мы можем сделать следующие

выводы.

По мере созревания клубней картофеля и накопления в них крахмала активность фосфоглюкомутазы (реакции превращения глюкозо-1-фосфата в глюкозо-6-фосфат) в экстрактах клубней понижается, асинтезирующее их действие повышается.

Фосфоглюкомутаза клубней картофеля, так же как и фосфоглюкомутаза животных тканей, активируется солями Na_2SO_3 и $MgSO_4$.

При хранении клубней картофеля, когда фосфоглюкомутазная активность экстрактов резко понижается, действие фосфоглюкомутазы может быть реактивировано прибавлением к экстракту Na₂SO₃ и MgSO₄.

Выражаем благодарность Б. М. Виноградскому за помощь в работе.

Поступило 23 V 1953

ШИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Т. Т. Болотина, А. Н. Петрова, ДАН, 88, 1027 (1953). ² А. Н. Петрова, Т. Т. Болотина, А. А. Кобзева, Биохимия, **18**, 47 (1953).



БИОХИМИЯ

Б. А. КУДРЯШОВ и Е. Е. ЯСКИНА

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ТРОМБОТРОПИНА И Ас-ГЛОБУЛИНА

(Представлено академиком В. А. Энгельгардтом 4 І 1954)

В ряде предшествующих исследований было показано, что в естественном процессе свертывания крови участвует вещество, названное тромботропином. Тромботропин является «инициатором» свертывания в том смысле, что процесс этот начинается с реакции, в результате которой происходит активирование тромботропином протромбокиназы и пре-

вращение последней в тромбокиназу (1-5).

В указанных исследованиях была выявлена видовая специфичность тромботропина и протромбокиназы ($^{3-5}$). Было также показано, что тромботропин является высокомолекулярным соединением, не диализирующим через коллоидные мембраны и выпадающим из растворов при действии реактивов, осаждающих белки (2). Тромботропин теряет свою активность при нагревании плазмы выше 55° (2). При K-авитаминозной недостаточности у животных концентрация тромботропина в крови резко понижается и быстро восстанавливается в случае парэнтерального введения таким животным достаточной дозы препарата витамина K (1).

Независимо от перечисленных выше исследований, рядом иностранных авторов было найдено в крови животных и человека вещество, названное лабильным фактором, Ас-глобулином или фактором V (6-11). Было установлено, что это вещество является глобулином, теряющим свою активность при нагревании плазмы до 56—57° (8, 12). При недостатке витамина К в организме животных концентрация Ас-глобулина в крови сохраняется неизменной на физиологическом уровне (13). При введении в организм животных и человека дикумарина в некоторых случаях наблюдалось незначительное снижение концентрации Ас-глобулина в крови (14, 15).

По представлениям разных авторов, биохимическое назначение Ас-глобулина сводится к интенсификации взимодействия протромбина с тромбопластином (тромбокиназой) при образовании тромбина (8, 10, 16).

До настоящего времени не было получено никаких данных, которые свидетельствовали бы о тождественности или биохимическом различии Ас-глобулина и тромботропина. Настоящее исследование является первой экспериментальной попыткой сравнительного изучения тромботропина и Ас-глобулина.

Материал и методика

Эксперименты проводились на белых крысах. Кровь бралась у животных из яремной вены. Концентрация тромботропина в плазме определялась методом, описанным ранее (1). Определение концентрации Ас-глобулина производилось методом, рекомендованным Квиком (10). Для определения относительной концентрации Ас-глобулина в плазме крыс нами была разработана шкала изменения активности Ас-глобулина в зависимости от его процентного содержания в плазме. За 100% была принята

активность оксалатной плазмы крысы, из которой был удален протромбин обработкой Са₃ (РО₄) 2 (10) и которая смещивалась с долгохранившейся оксалатной плазмой человека в отношении 1:9. Человеческая плазма использовалась в опыте, если ее протромбиновое время было от 40 до 60 сек., при определении со стандартным крысиным тромбопласти-

HOM (17, 18).

Для определения 50% концентрации Ас-глобулина, крысиная депротромбинизированная плазма разводилась 1:1 физиологическим раствором NaCl, после чего бралась в анализ. Таким же путем приготовлялись 33, 25, 10, 5 и 1-процентные препараты Ас-глобулина крысиной плазмы. При определении нулевой концентрации Ас-глобулина вместо крысиной плазмы брался соответствующий объем физиологического раствора для приготовления смеси с человеческой плазмой.

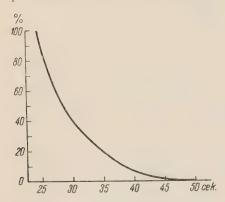


Рис. 1. Время свертывания оксалатной плазмы человека ($t=37^{\circ}$) в зависимости от концентрации Ас-глобулина в испытуемой плазме крысы

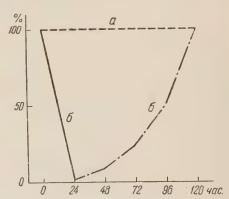


Рис. 2. Средняя концентрация Ас-глобулина (а) и тромботропина (б) в плазме крыс, получивших инъекцию дикумарина

На основании полученных данных был построен график, служивший для определения относительной концентрации Ас-глобулина как в плазме подопытных животных, так и в плазме нормальных крыс, подвергнутой разным экспериментальным воздействиям in vitro (см. рис. 1).

Результаты экспериментов

Опыт 1. Тринадцати крысам с весом тела от 150 до 200 г был введен внутримышечно раствор дикумарина из расчета 10 мг на 200 мг веса тела. Перед введением дикумарина и через каждые последующие 24 часа после введения у подопытных животных бралась кровь для определения концентрации тромботропина и Ас-глобулина. Как видно из рис. 2, у животных до введения дикумарина средняя концентрация в плаз<mark>ме</mark> тромботропина и Ас-глобулина равнялась 100%. Через 24 часа после введения дикумарина тромботропин почти полностью исчез из плазмы, в то время как Ас-глобулин остался на прежнем физиологическом уровне и сохранялся на этом уровне в течение всего времени опыта (120 час.). Концентрация тромботропина начала медленно восстанавливаться через 48 час. после начала опыта и достигла физиологического уровня только через 120 час.

Следовательно, при введении крысам дикумарина у них нарушается биосинтез тромботропина, в то время как биосинтез Ас-глобулина сохра-

Опыт 2. Цельная оксалатная крысиная плазма, налитая в пробирки, нагревалась в водяной бане при 50° в течение 5, 10 и 15 мин. После нагревания плазма центрифугировалась с целью удаления образовавшегося осадка и переливалась в чистые пробирки. Плазма обрабатывалась $Ca_3(PO_4)_2$ для удаления протромбина и пускалась в анализ на содержание тромботропина и Ас-глобулина. Результат эксперимента приведен в табл. I

Таблица 1 Изменение активности тромботропина и Ас-глобулина после нагревания плазмы крысы

Число опытов		ж. до нагре- а в º/ ₀	Т-ра нагрева- ния в °С	Время нагревания	Средн. содерж. после нагревания в %		
	тромботропин	Ас-глобулин		в мин.	тромботропин	Ас-глобулин	
4 4 6	100 100 100	100 100 100	50 50 50	5 10 15	79 17,5 7	59 38 22	

Из данных табл. 1 видно, что тромботропин и Ас-глобулин при нагревании в плазме приблизительно в одинаковой степени подвержены разрушению.

Опыт 3. Из ацетатного буфера с разным значением рН и оксалатной плазмы крыс приготовлялась смесь в отношении 1:1. После этого определялось рН полученной смеси. Эти образцы плазмы, смешанной с буферными растворами, использовались для определения в них концентрации тромботропина и Ас-глобулина. Полученные данные соответствовали 50% плазме, так как плазма была вдвое разбавлена буферным раствором. По шкале производился пересчет на цельную (100%) плазму. В табл. 2 приведены результаты этого опыта.

Таблица 2

_	Число опытов	рН плазмы, смешанной с буфером	Средн. содерж. тромботропина в º/ ₀	Средн. содерж. Ас-глобулина в º/ ₀
	5	7,5*	100	86
	5	6,6	130	44
	5	5,48	10	18
	5	4,96	0	9

^{*} Вместо буферного раствора использован физиологический раствор NaC1.

Из этих данных видно, что только при рН 6,6 наблюдается различное поведение двух изучаемых агентов, при всех же других использованных в опыте значениях рН активность обоих веществ изменяется приблизительно в одинаковой степени.

Опыт 4. Из литературных источников известно, что Ас-глобулин не адсорбируется на $Ca_3(PO_4)_2$. В связи с этим возник вопрос: адсорбирует ли трикальцийфосфат тромботропин? С целью решения этого вопроса было проведено три эксперимента, из которых получены следующие средние данные. До обработки плазмы $Ca_3(PO_4)_2$ концентрация тромботропина была равна 100%, после обработки 5%. В то же время обработка плазмы $Ca_3(PO_4)_2$ не оказала никакого влияния на содержание в ней Ас-глобулина: концентрация Ас-глобулина сохранилась на уровне 100%.

Отсюда видно, что тромботропин, в отличие от Ас-глобулина, адсорбируется на $Ca_3(PO_4)_2$. Эти данные по адсорбции тромботропина согласуются с итогами ранее проведенных экспериментов Г. В. Андреенко.

Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют о том, что тромботропин и Ас-глобулин являются различными компонентами плазмы, обладающими некоторыми общими физико-химическими свойствами.

Биолого-почвенный институт при Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова

Поступило 17 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. А. Кудряшов, ДАН, 60, 1469 (1948). ² Г. В. Андреенко, ДАН, 61, 1117 (1948). ³ П. Д. Улитина, Б. А. Кудряшов, ДАН, 77, 673 (1951). ⁴ Б. А. Кудряшов, П. Д. Улитина, ДАН, 84, 593 (1952). ⁵ Б. А. Кудряшов, Л. И. Муравьева, П. Д. Улитина, ДАН, 88, 711 (1953). ⁶ А. J. Quick, Ат. J. Physiol., 146, 212 (1943). ⁷ А. J. Quick, М. Stefanini, ibid., 160, 572 (1950). ⁸ А. G. Ware, W. H. Seegers, ibid., 152, 567 (1948); J. Biol. Chem., 172, 699 (1948). ⁹ А. G. Ware, M. M. Goest, W. H. Seegers, ibid., 169, 231 (1947). ¹⁰ А. J. Quick, The Physiology and Pathology of Hemostasis, 1951. ¹¹ Р. А. Owren, Lancet, 252, 446 (1947); Biochem. J., 43, 136 (1948). ¹² Р. А. Owren, The Coagulation of Blood. Investigation on a New Clotting Factor, Oslo, 1947. ¹³ А. J. Quick, C. V. Hussey, G. E. Collentine, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., 79, 131 (1952). ¹⁴ J. L. Fahey, J. H. Olwin, A. G. Ware, ibid., 69, 491 (1948). ¹⁵ С. А. Owen, J. L. Bollman, ibid., 67, 231 (1948). ¹⁶ А. G. Ware, R. C. Murphy, W. H. Seegers, Science, 106, 618 (1947). ¹⁷ Б. А. Кудряшов, П. Д. Улитина, А. А. Пугачева, Бюлл. эксп. биол. и мед., 9, 99 (1941); 9, 510 (1941). ¹⁸ П. Д. Улитина, Б. А. Кудряшов, ДАН, 63, 465 (1948).

БИОХИМИЯ

Н. П. МАКСЮТИНА и Д. Г. КОЛЕСНИКОВ

НОВЫЕ СЕРДЕЧНЫЕ ГЛИКОЗИДЫ ИЗ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА КРЕСТОЦВЕТНЫХ

(Представлено академиком А. И. Опариным 31 XII 1953)

Сердечные гликозиды, как известно, издавна применяются в качествелекарственных средств при различных сердечных заболеваниях. Многиерастения, содержащие сердечные гликозиды, произрастают в тропических странах и относятся, главным образом, к семействам кутровых, ластовневых, лилейных и норичниковых. Сравнительно недавно такие растения найдены и в сем. крестоцветных.

Ревердатто и Вершинин сообщили (1), что ряд растений сем. крестоцветных обладает кардиотоническим действием. В частности, такое действие обнаружено в растениях родов желтушника (2 , 3), желтофиоли (4 , 5) и сирении (1). Препараты, выделенные из некоторых растений этогосемейства, обладают строфантиноподобным действием и мало то-

ксичны (6).

Мы изучали сердечные гликозиды сирении узколистной (Syrenia angustifolia (Ehdh.) Rchb.) и желтофиоли Аллеона (Cheiranthus Alleonii).

Сирения узколистная — однолетнее или двулетнее травянистое растение, встречающееся как сорняк в Европейской части СССР. Желтофиоль Аллеона возделывается в СССР как декоративное растение. Оба вида легко культивируются и дают обильные урожаи на опытных участках Харьковского научно-исследовательского химико-фармацевтического института.

Из травы сирении узколистной при помощи хроматографического метода изолирован высокоактивный кристаллический сердечный гликозид, названный нами сирениотоксином. Биологическая активность его на

кошках составляет 0,115 мг/кг.

Из листьев желтофиоли Аллеона получены 2 кристаллических сердечных гликозида, названные нами аллеозид A-c биологической активностью 0,12 мг/кг веса кошки и аллеозид E-c биологической актив-

ностью 0.24 мг/кг.

Сердечные гликозиды: сирениотоксин, аллеозид А и аллеозид Б получены по следующему методу. Гликозиды из травы сирении узколистной (или, соответственно, из листьев желтофиоли Аллеона) экстрагируют 96% этиловым спиртом. Спирт отгоняют под вакуумом, а остаток обрабатывают водой и раствор очищают этиловым эфиром. Сердечные гликозиды из очищенного водного раствора экстрагируют смесью спирта и хлороформа. Растворители из спирто-хлороформенного извлечения отгоняют под вакуумом, а остаток несколько раз обрабатывают хлороформом. В хлороформ переходят, главным образом, моногликозиды, в то время, как ди-, три- и полигликозиды в хлороформе не растворяются. Хлороформенно-растворимую часть гликозидов очищают свежеприготовленной нейтральной гидроокисью свинца и затем подвергают хроматографиче-

127

скому разделению на колонке из окиси алюминия (3-й группы активности по Брокману). Элюирование гликозидов проводят вначале хлороформом, а затем смесью хлороформа с различным количеством спирта. Полученные в результате хроматографического разделения гликозиды кристаллизуют из разбавленного метилового спирта.

Содержание сердечных гликозидов в различных частях растения неодинаково и зависит от стадии вегетации. Так, в сирении содержится: в семенах 1% гликозидов, в сухой траве 0,04—0,06%, в сухих листьях

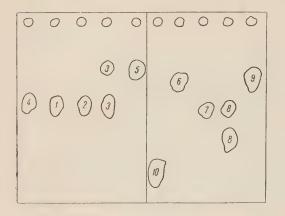


Рис. 1. Распределение веществ на бумажной хроматограмме. 1—генин сирениотоксина, 2—генин аллеозида А, 3—генин аллеозида Б, 4— строфантидин, 5— дигитоксигенин, 6—сирениотоксин, 7— аллеозид А, 8— аллеозид Б, 9—строфантин, 10—цимарин

0,01%; в желтофиоли: в семенах 1,2%, в сухих листьях 0,05—0,06% гликозидов.

Кристаллические гликозиды сирениотоксин и аллеозид A изолированы с выходом 10—15% от суммы гликозидов сирении, а гликозид Б с выходом 8—10 от суммы гликозидов желтофиоли.

До настоящего времени из сем. крестоцветных были получены 2 кристаллических гликозида — хейрозид A и хейротоксин, изолированные Шварцем и Рейхштейном (4, 5).

Сравнивая свойства полученных гликозидов с хейротоксином, изолированным из семян садовой желтофиоли (4), можно видеть существенные различия между ними. В табл. 1

сведены данные химического изучения полученных гликозидов и свойсте хейротоксина.

Таблица 1

	Сирениотоксин	Аллеозид А	Аллеозид Б	Хейротоксин
Т. пл. в °С [α] _D ²⁰ в °С (в метаноле) Растворимость в спирте	185 —60,4 <u>+</u> 2 Оч. легко Трудно Желтое	170—171 +39,3±2 Оч. легко Трудно	157—160 +50,0 <u>+</u> 2 Легко Трудно	221 —17,2 <u>+</u> 2 Оч. легко Трудно
H ₂ SO ₄	Положит.	Красно-корич. Положит.	Желто-оранж. Положит.	Ярко-розов. Положит.
лиани	Голуб.	Синее	Синее	Отрицат.
черу)* в мг/кг Мол. вес Элемент. состав	$ \begin{cases} 0,115 \\ 550,7 \\ C 65,6\% \\ H 8,21\% \end{cases} $	0,12 547,2 He onp.	0,24 Не опр. " "	0,108 712,8 C 58,9% H 7,18%

^{*} Биологическая активность определялась в лаборатории фармакологии.

Из таблицы видно, что сирениотоксин, аллеозиды А и Б, в отличие от хейротоксина, дают положительную реакцию Келлер — Килиани. Это 128

свидетельствует о том, что в сахарном компоненте первых трех гликозидов присутствует 2-дезоксисахар, а в хейротоксине 2-дезоксисахара нет.

При изучении химической природы полученных гликозидов изолированы их генины и идентифицированы при помощи бумажной распределительной хроматографии. Распределение генинов и гликозидов на бумате проводилось в системе формамид — хлороформ. Гликозидные и аглюконовые пятиа на фильтровальной бумаге проявлялись раствором м-динитробензола. В качестве свидетелей были использованы строфантидин, дигитоксигенин, цимарин и строфантин.

Полученные данные приведены в табл. 2, а характер распределения

пятен — на рис. 1 (продолжительность распределения 20 час.).

Таблица 2

Разделяемые вещества	Пролвижение зоны в см	R_f
Генин сирениотоксина	. 12 7 и 12 . 12 . 7 . 8,5	0,24 0,24 0,14 m 0,24 0,24 0,14 0,17 0,28
Аллеозид Б	. 14 и 19	0,28-0,38
Строфантин		0,16
Цимарин	. 23	0,46

Из табл. 2 и рис. 1 видно, что коэффициенты распределения для генинов сирениотоксина и алллеозида A полностью совпадают с R_f строфантидина.

Коэффициенты распределения и другие свойства (температура плавления, удельное вращение) позволяют предположить, что генином сирениотоксина и аллеозида А является строфантидин. Аллеозид Б, как наглядно показывает бумажная хроматограмма, является, по всей вероятности, смесью двух гликозидов с различными генинами. Один из них близок по свойствам к строфантидину, другой — к дигитоксигенину.

Положительная реакция Келлер — Килиани свидетельствует о том, что сахарным компонентом во всех трех гликозидах является 2-дезокси-

caxap.

Харьковский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт

Поступило 24 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Ревердатто, ДАН, 40, № 6, 283 (1943). ² М. Н. Варлаков, А. И. Мазина, Фармация, 5, 16 (1943). ³ В. В. Феофилактов, М. В. Царев, Рармация, 4, 8 (1946). ⁴ N. Schwarz, A. Katz, T. Reichstein, Pharm. Acta delv., 10, 250 (1946). ⁵ O. Schindler, Die Pharmaziae, 512 (1951). ⁶ М. А. Анарская, Я. И. Хаджай, там же, 3, 44 (1952). ⁷ W. Jacobs, A. Hoffmann, Biol. Chem., 67, 333 (1926). ⁸ H. Kiliani, Arch. d. Pharm., 234, 273 (1896).



Доклады Академии Наук СССР 1954. Том XCV, № 1

БИОХИМИЯ

С. Т. НОВИКОВ

ДЕГИДРИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ НЕКОТОРЫХ РЫБ И АМФИБИЙ

(Представлено академиком А. И. Опариным 5 І 1954)

Влияние внешней среды на организм сказывается на материальном субстрате — протоплазматическом комплексе живого организма, на процессах, связанных с обменом веществ. Важное значение имеет влияние окружающей среды на внутриклеточное дыхание, т. е. на одну из важней-

ших сторон превращения вещества и энергии в организме.

Процессы дегидрирования являются существенным этапом во внутриклеточных процессах дыхания. Современные представления о биохимии дыхательных процессов в тканях организмов свидетельствуют о большом значении процессов дегидрирования наряду с процессами присоединения кислорода. Перенос водорода от окисляющегося субстрата к акцептору имеет место как в растительной, так и в животной клетке (1). В настоящей работе ставилась задача проследить, как влияет изменение температурных условий внешней среды на ход процессов дегидрирования в мышечной ткани животных различных сред обитания.

Исследование Е. И. Любович (2) активности сукциндегидразы мышц белых крыс показало, что активность фермента у животных, которые подвергались продолжительному нагреванию, резко снижалась. З. Ю. Нечипоренко (3), исследуя окислительные процессы в тканях животных, впадающих в зимнюю спячку, установила, что в зимний период, когда животные находятся в состоянии зимней спячки, обесцвечивание метиленовой синьки тканями проходит быстрее, чем у контрольных животных.

Заметные изменения претерпевают дегидразные системы мышечной ткани под влиянием выполняемой животными работы. Исследованиями А. В. Палладина (4) и его школы установлено, что дегидразы мышечной ткани изменяются при утомительной работе, причем мышцы, которые значительное время подвергались ритмическим раздражениям, т. е. тренированные мышцы, редуцировали метиленовую синьку медленнее.

М. Ф. Мережинский и Л. С. Черкасова (5), исследуя активность мышечных дегидраз голубей и кроликов при ритмических и тетанических сокращениях, наблюдали, что наступающее при этом утомление вызывает снижение активности дегидраз. Авторы указывают, что тетанические раздражения вызывают сравнительно большее снижение дегидрирующей способности мышечной ткани, чем одиночные ритмические сокращения. Объяснение этому явлению они находят в том, что во время тетанических сокращений мышцы выполняют большую работу, чем при одиночных ритмических сокращениях. На основании изложенного можно сделать вывод, что работа мышц и процессы дегидрирования в них находятся в определенной взаимозависимости. Снижение дегидрирующей способности мышечной ткани находится в связи с функциональной деятельностью мышц.

Можно полагать, что на всех этапах развития животных между процессами дегидрирования в мышцах и условиями среды существовали определенные взаимоотношения. Процесс прогрессивного развития животного мира характеризуется не только постепенным усложнением организации, но и изменением типа обмена веществ, возрастающей потребностью в кислороде, а соответственно этому, повышенной интенсивностью процессов, связанных с отщеплением водорода от веществ протоплазматического комплекса.

Изменение дегидрирующей способности мышечной ткани в эволюционном ряду изучалось Л. С. Розенфельд и С. Я. Гольдманом (6). Из полученных ими данных вырисовывается резкое снижение активности дегидраз в ряду животных от позвоночных к беспозвоночным.

Таблица 1 Изменение дегидрирующей способности мышечной ткани Carassius carassius при различных температурах

Т-ра в ° С		Продолжит. обесцвеч. в мин.				
	Число опытов	ОТ	до	средн.		
10 20	16 23	40 45	80 82	60 64		
30	.12	42	80	59		

В своей работе мы ставили перед собой задачу проследить, как изменяется при изменении температуры окружающей среды дегидрирующая способность мышечной ткани у животных различных сред обитания. Нас интересовало действие температурного фактора на изменение дегидрирующей способности мышечной ткани животных, которые ведут исключительно водный образ жизни, т. е. которые имеют жаберное дыхание, и животных, которые ведут водный и надземный образ жизни и дышат легкими.

Таблица 2 Изменение дегидрирующей способности мышечной ткани Rana esculenta при разных температурах

Т-ра в °С		Продолжит. обесцвеч. в мин.				
	Число опытов	от	до	средн.		
10 20 30	28 23	123 48	223 107	175 73		

Определение дегидрирующей способности мышечной ткани велось по методу Тунберга. Мышцы убитого методом декапитации животного немедленно измельчались при помощи специально изготовленной машинки для размалывания тканей. Навеска, которая была взята для определения в количестве 0,4 г, помещалась в тунберговскую пробирку. К навеске прибавлялось 2 см³ фосфатного буферного раствора рН 6,97. Как донатор водорода прибавлялось 2 см³ 0,02 M раствора янтарной кислоты. Метиленовая синька концентрации 1:10000 прибавлялась в количестве 0,4 см³ постепенным наслоением на содержимое тунберговской пробирки. Откачивание воздуха велось в течение 1 мин. при разрежении в 9-10 мм 132

рт. ст. После эвакуации воздуха пробирка помещалась в водяную баню соответствующей температуры. Конец реакции устанавливался путем сравнения окрашивания исследуемого раствора с окраской стандартного

раствора.

Опыты ставились в одно и то же время года — весной (апрель — май). Определение дегидрирующей способности мышечной ткани проводилось на рыбах из сем. карповых — Carassius carassius и на амфибиях — Rana escuienta. Животные брались обоих полов и приблизительно одинакового веса (см. табл. 1 и 2).

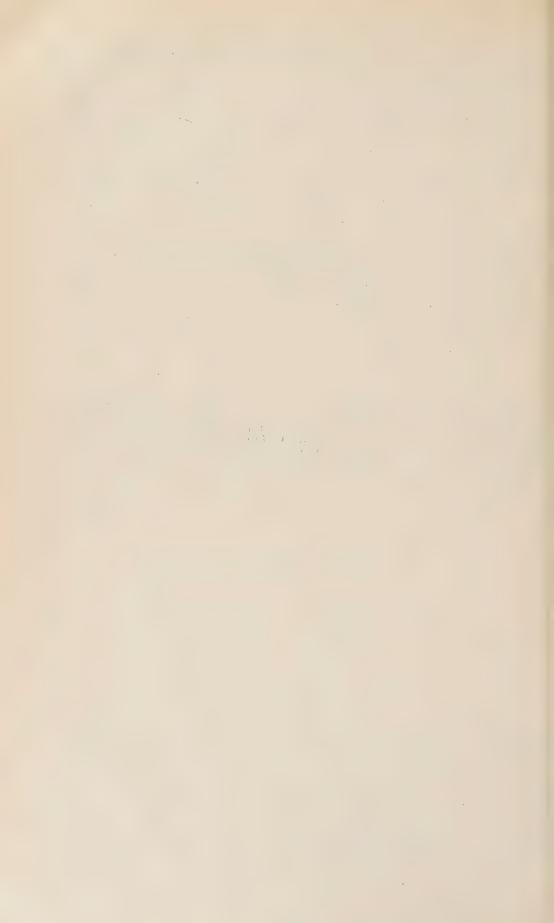
Дегидрирующая способность мышечной ткани исследуемых рыб практически оказывается одинаковой при различных температурах; колебания можно рассматривать как находящиеся в пределах точности опыта.

Совсем иная картина наблюдается при анализе данных, полученных при определении дегидрирующей способности мышц представителей класса амфибий. Процессы дегидрирования мышечной ткани Rana esculenta обнаруживают зависимость от температуры окружающей среды. При более высокой температуре обесцвечивание метиленовой синьки проходит быстрее. Повышение температуры на 20° вызывает ускорение реакции больше, чем в 3 раза.

Нежинский педагогический институт им. Н. В. Гоголя г. Нежин УССР Поступило 8 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. М. Михлин, Усп. совр. биол., **33**, I, 1—42 (1952). ² Е. И. Любович, Биохимические изменения в организме в условиях повышенной температуры среды, Автореферат диссертации, 1948. ³ З. Ю. Нечипоренко, Укр. біохім. журн., **18**, 1 (1946). ⁴ Л. І. Палладіна, Л. А. Дубовцева, там же, **13**, 3 (1939). ⁵ М. Ф. Мережинский, Л. С. Черкасова, Тр. и матер. Горьк. гос. мед. ин-та., **18** (1941). ⁶ Л. С. Розенфельд, С. Я. Гольдман, Укр. біохім, журн., **12**, 2 (1938).



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

О. А. ЕСИН и Б. М. ЛЕПИНСКИХ

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ НА ПРОЧНОСТЬ АНИОНОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ШЛАКАХ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 26 XII 1953)

Ранее было установлено, что на изотерме электродвижущих сил, иолученной (1) для расплавов CaO — ${\rm Al_2O_3}$ — ${\rm SiO_2}$, имеются два перегиба, отвечающие соединениям ${\rm Ca_2SiO_4}$ и ${\rm CaSiO_3}$ (см. рис. 1, 1). Согласно дияграмме состояния системы ${\rm CaO}$ — ${\rm SiO_2}$, более кислый силикат

 $CaSi_2O_5$ в жидком состоянии неустойчив.

Приведенные факты говорят о достаточной прочности анионов SiO_4^{4-} и $(SiO_3^{2-})_n$ при 1470° в присутствии катионов Ca^{2+} и о малой устойчивости в этих условиях комплекса $(Si_2O_5^{2-})_m$. Последний распадается на анионы $(SiO_3^{2-})_n$ и более сложные группы $(SiO_{2+x}^{2x-})_y$, образующие в конечном итоге новую жидкую фазу. Напротив, из диаграммы состояния системы $Na_2O - SiO_2$ следует, что анионы $(Si_2O_5^{2-})_m$ устойчивы присутствии катионов Na^+ , так же как и ионы $(SiO_3^{2-})_n$. Чтобы подтвердить это не только для температур линии ликвидуса, нами были измерены электродвижущие силы цепей:

Fe,
$$Si \mid Na_2O$$
, $SiO_2 \mid C \mid Na_2O$, $SiO_2 \mid Fe$, Si . (a)

Кремниевыми электродами в них служил ферросилиций заданного состава (43% Si), а кислородным — графит, контактирующий со шлаком и атмосферой печи. Один из электролитов содержал неизменный процент кремнезема (37% SiO₂), а у другого концентрация SiO₂ варьировала от 37 до 70%. Как и ранее (1), величина электродвижущей силы такой цепи определяется лишь отношением активностей кремнезема:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{SiO}_2}^{\circ}} \,. \tag{1}$$

Опыты проводились при температуре 1380° . Конструкция тигля и методика исследования были прежними (1). В соответствии с ожиданиями, на изотерме электродвижущих сил (см. рис. 1, 2) отчетливо видны два перегиба, отвечающие стабильному существованию в расплавениюнов $(Si_2O_5^{2-})_m$ и $(SiO_3^{2-})_n$.

Аналогичные изломы имеются, по данным К. С. Евстропьева и Н. А. Торопова (2), на кривых плотности (1300°) и коэффициента А

в температурной зависимости вязкости:

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T^2} \tag{2}$$

(см. рис. 1, 3 и 4). Напротив, анионы $(\mathrm{SiO_3^{2-}})_n$ и $(\mathrm{Si_2O_5^{2-}})_m$, согласно диаграмме состояния системы $\mathrm{FeO}-\mathrm{SiO_2}$, совершенно неустойчивы в присутствии катионов $\mathrm{Fe^{2^+}}$, по крайней мере, в условиях линии ликвидуса. Для выяснения их прочности в расплаве изучались при 1380° электродвижущие силы элемента:

$$Fe | FeO, SiO_2 | MgO | FeO, SiO_2 | Fe.$$
 (6)

Концентрация FeO в одном из шлаков была 53,6%, а в другом изменялась от 55 до 90%. Содержание Fe_2O_3 колебалось от 0,8 до 5%. Электродами служили плавленая магнезия и стержни из технически чистого железа. Электродвижущая сила была функцией отношения активностей FeO:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{FeO}}}{a_{\text{FeO}}^0} . \tag{3}$$

Полученные результаты представлены на рис. 1, 5. На кривой отсутствуют четкие изломы, и только вблизи $23\%~{\rm SiO_2}$ намечается весьма слабый изгиб. Последний обнаружен при $25\%~{\rm SiO_2}$ и на кривой электропроводности этих расплавов при 1400° (3). Другими словами, при этих температурах в присутствии катионов ${\rm Fe^{2+}}$ не только неустойчивы ионы $({\rm Si_2O_5^{2-}})_m$ и $({\rm SiO_3^{2-}})_n$, но становится малопрочным и анион ${\rm SiO_4^{4-}}$.

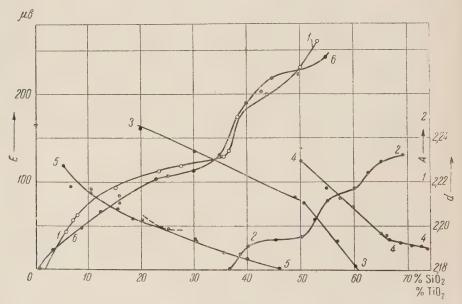


Рис. 1. Зависимость электролвижущей силы E от состава шлака (вес. % SiO_2 и TiO_2): $1-CaO-Al_2O_3-SiO_2$; $2-Na_2O-SiO_2$; $5-FeO-SiO_2$; $6-FeO-TiO_2$; 3- плотность d расплавов Na_2O-SiO_2 ; 4- коэффициент A в температурной зависимости вязкости расплавов Na_2O-SiO_2

Иначе должны вести себя анионы $\mathrm{TiO_4^{4-}}$ и $(\mathrm{TiO_3^{2-}})_n$. На их большую прочность указывает форма максимумов линии ликвидуса диаграммы состояния системы FeO — $\mathrm{TiO_2}$ (4). Для проверки сказанного при температуре 1460° измерялись электродвижущие силы концентрационной цепи:

$$Fe | FeO, TiO_2 | MgO | Fe, TiO_2 | Fe.$$
 (B)

Состав одного из шлаков был постоянным (0,8% ${\rm TiO_2}$), а содержание ${\rm TiO_2}$ в другом изменялось от 0,8 до 55%. Как и следовало 136

ожидать, на полученной изотерме электродвижущих сил (см. рис. 1, 6), имеются два явных перегиба, отвечающие o- и m-титанитам железа. Другими словами, анионы TiO_4^{4-} и $(\mathrm{TiO}_3^{2-})_n$ вполне устойчивы в присутствии катионов Fe^{2+} в расплавленных шлаках.

Изложенное является экспериментальной иллюстрацией влияния центрального (Si^{4+} и Ti^{4+}) и внешнего (Na^+ , Ca^{2+} и Fe^{2+}) катионов на

прочность комплексных анионов в оксидных расплавах.

Возникает, однако, вопрос, почему менее устойчивым оказывается более сложный анион, хотя оторвать у него ион кислорода труднее, чем у более простого. Дело в том, что диссоциация ионов SiO_4^4 и $(SiO_3^2)_n$ осуществляется по-разному. В первом случае имеет место отщепление аниона кислорода

$$\operatorname{SiO}_{4}^{4-} \rightleftharpoons \frac{1}{n} (\operatorname{SiO}_{3}^{2-})_{n} + \operatorname{O}^{2-}, \tag{r}$$

в то время как во втором процесс не протекает по схеме (д)

$$\frac{1}{n} \left(\text{SiO}_3^{2-} \right)_n = \frac{1}{y} \left(\text{SiO}_{2+x}^{2x-} \right)_y + (1-x) O^{2-}. \tag{1}$$

Здесь, в согласии с диаграммой состояния системы $CaO - SiO_2$, образуются не «свободные» ионы O^{2-} , а анионы SiO_4^{4-} :

$$\frac{2-x}{n}(\mathrm{SiO_3^{2-}})_n = \frac{1}{y}(\mathrm{SiO_{2+x}^{2x-}})_y + (1-x)\mathrm{SiO_4^{4-}}.$$
 (e)

Иначе говоря, затрата энергии на отщепление O^{2-} по реакции (д) частично компенсируется ее выигрышем от присоединения иона кислорода (реакция (г) в обратном направлении) к $(\mathrm{SiO}_3^{2-})_n$. Поэтому диссоциация аниона метасиликата может осуществляться легче, чем аниона ортосиликата, а максимум на линии ликвидуса для $\mathrm{Me}_2\mathrm{SiO}_4$ может быть более острым, чем для MeSiO_3 .

Таблица 1 Зависимость электродвижущих сил E, коэффициентов активности γ и изменений изобарного потенциала при разбавлении — Δg от состава

Na ₂ O — SiO ₂ , 1380°			FeO — SiO ₂ , 1380°			FeO — TiO ₂ , 1460*					
N_{SiO_2}	E, MB	YSiO ₂	$-\Delta g$, $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$N_{ m FeO}$	E	ΥFeO	– Δ <i>g</i>	$N_{ m FeO}$	E	ΥFeO	$-\Delta g$
0,38 0,39 0,41 0,46 0,51 0,53 0,56 0,61 0,64 0,66 0,70	0 18 25 31 37 58 79 91 410 422 129	1 1,30 2,0 2,15 2,35 4,33 8,0 10,6 18,46 25,97 30,26	0 1650 - 2300 2850 3400 5330 7260 8360 40110 41210 41850	0,94 0,92 0,87 0,87 0,82 0,81 0,79 0,77 0,72 0,74 0,66 0,65 0,65 0,55	118 95 87 90 70 51 58 58 49 46 35 32 20 12,5	2,72 2,0 1,88 1,96 1,45 1,39 1,36 1,31 1,21 1,11 1,07 1,05	22775 18335 16790 17370 13540 11390 11195 11195 9460 8880 6755 6175 3860 2410	0,99 0,97 0,91 0,88 0,85 0,79 0,77 0,62 0,67 0,62 0,60 0,58 0,53 0,47	0 22 43 65 78 102 107 414 430 190 203 220 225 242	4 0,73 0,52 0,38 0,28 0,20 0,17 0,16 0,12 0,05 0,046 0,03 0,027 0,020	0 4246 8300 42545 15050 19490 20650 22000 25090 36670 39170 42460 43425 46700

Константы равновесия реакций (г), (д) и (е) связаны друг с другом уравнением:

$$k_{\rm e} = \frac{k_{\rm g}}{k_{\rm g}^{(1-x)}} \ . \tag{4}$$

Выделение почти чистого SiO_2 в системе $CaO-SiO_2$ начинается до состава, отвечающего $Ca \cdot Si_2O_5$. Поэтому $x \ll 1$, и им можно пренебречь. Величина $k_{\rm r}$ должна быть также меньше единицы *, так как соединение Ca_2SiO_4 достаточно прочно. Но $k_{\rm g} < k_{\rm r}$, т. е. и $k_{\rm g} < 1$. Кроме того, $k_{\rm g}$ не может слишком сильно отличаться от $k_{\rm r}$ (разрыв родственных связей) и удовлетворяет, повидимому, неравенству

$$k_{\Gamma} > k_{\Lambda} > k_{\Gamma}^2. \tag{5}$$

Отсюда

$$k_{\rm e} \simeq \frac{k_{\rm A}}{k_{\rm r}} > \frac{k_{\rm r}^2}{k_{\rm r}} \,, \tag{6}$$

или

$$k_{\rm e} > k_{\rm r}$$
. (7)

Следовательно, константа диссоциации аниона SiO_4^{4-} может быть меньше, чем для иона $(SiO_3^{2-})_n$.

Значения измеренных электродвижущих сил E, а также рассчитанных по ним коэффициентов активностей γ и изменений изобарных потенциалов при разбавлении Δg собраны в табл. 1.

Институт химин и металлургии Уральского филиала Академии наук СССР Поступило 25 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ О. А. Есин, Л. К. Гаврилов, Б. М. Лепинских, ДАН, **88**, 713 (1953). ² К. С. Евстропьев, Н. А. Торопов, Химия кремния и физическая химия силикатов, 1950, стр. 306—308. ⁸ В. Фишер, Г. Энде, Проблемы совр. металлургии, № 6, 11 (1952). ⁴ J. Grieve, J. White, J. Roy. Techn. Coll. (Glasgow), ⁴ 4, 444 (1939). ⁵ О. А. Есин, ЖФХ, **21**, 479 (1947).

^{*} Как показывают приближенные расчеты (5), значение $k_{\rm r}$ остается правильной дробью даже для ${\rm Fe_2SiO_4}$ в точке плавления.

ГЕОЛОГИЯ

В. Н. ЛОГИНОВА

О ГОТЕРИВСКИХ ГЛИНАХ ТАТАРСКОЙ АССР И ПРИЛЕГАЮЩИХ РАЙОНОВ УЛЬЯНОВСКОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком А. Г. Бетехтиным 7 І 1954)

1. Готеривские отложения широко распространены в юго-западной части Татарской АССР и на прилегающей к ней территории Ульяновской обл. Залегают они на размытой поверхности осадков аквилона и перекрываются барремскими отложениями. Наиболее полные обнажения готерива наблюдаются у дд. Городищи, Васильевка, Зеленовка, Старое Шаймурзино, Ентуганы и в ряде других мест. Кроме того, они вскрыты несколькими скважинами у дд. Бессоново, Васильевка и др. В литологическом отношении готеривские отложения на указанной территории до настоящего времени были слабо изучены.

2. В основании готеривских отложений, на размытой поверхности аквилона, залегает слой фосфоритового конгломерата мощностью до 0,5 м. Местами он отсутствует, например у д. Тинчели. По данным Н. Т. Зонова (¹), фосфоритовый конгломерат представляет собой «основной конгломерат отложений готерива». На него налегает невыдержанный по мощности и не всегда развитый слой глинистого глауконитового песчаника мощностью до 0,2 м. Выше его прослеживаются глины мощностью до 30 м, переходящие без видимого перерыва в песчано-глинистую толщу баррема. Толщу глин на основе фаунистической характеристики Н. Т. Зо-

нов (1) относит условно к верхнему готериву.

3. Макроскопически глины готерива обычно имеют темносерую, почти черную окраску. Они, как правило, плотные, тонкодисперсные, жирные наощупь и не обнаруживают следов карбонатов кальция даже при воздействии крепкой НСІ. В зоне выветривания глины обычно распадаются на мелкие остроугольные обломки. В толще глин встречаются небольшие линзы глауконитового песчаника, а на высоте 3—4 м от подошвы в ряде мест — прослой мощностью до 1,4 м глины алевритовой, сильно слюдистой. В верхней части толщи глина нередко содержит включения гипса, пирита, а иногда эллипсовидные и шарообразные глинисто-известковые конкреции размером от 15 до 60 см. В последних иногда наблюдаются остатки Simbirskites versicolor Tr., реже — пластинчатожаберных. Незначительные включения гипса и пирита отмечаются также в более пижних горизонтах.

Под микроскопом глины характеризуются чешуйчатой структурой. Основная масса в них слагается тонкочешуйчатым агрегатом глинистых минералов, имеющим спутанно-чешуйчатое, местами параллельно-чешуйчатое сложение с реликтами гелевидной нераскристаллизованной глинистой массы. Содержание последней в породе иногда достигает 30—35%.

Гранулометрический состав готеривских глин ТАССР и на прилегающей к ней территории Ульяновской обл., по данным 37 анализов, иллюстрируется рис. 1. Наибольшей дисперсностью отличаются глины у д. Го-

родищи, которые содержат в среднем 46% частиц размером менее 1 р. Содержание песчаных фракций в них, как правило, не превышает 1,5%, в то время как среднее содержание пелитового материала составляет 92,18%, а у д. Городищи даже 97,73%. Коллоидальность глин с глубиной

и в восточном направлении увеличивается.

4. По данным рентгеноструктурных, термических и химико-минералогических исследований, основным компонентом тонкодисперсных готеривских глин является монтмориллонит. В подчиненном, а иногда почти равном количестве присутствует каолинит. Незначительную примесь в них составляют пелитоморфный кварц и гидрослюды.

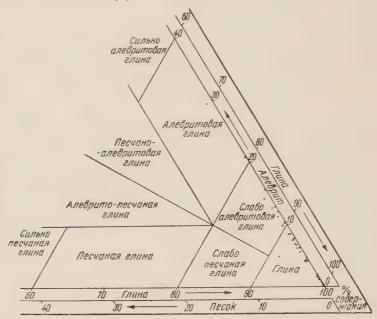


Рис. 1. Структурная схема глин готерива

Песчано-алевритовая часть глин характеризуется сложным минералогическим составом. Выход из нее тяжелых фракций с удельным весом более 2,9 колеблется от 0,28 до 7,91%, а в отдельных случаях достигает 46,6% (за счет значительного содержания пирита). С пересчетом же на породу в целом содержание их в глинах изменяется от 0,001 до 0,2%.

Среди терригенных минералов ведущими (> 10%) являются черные рудные минералы (17,73%*), цоизит (19,4%), мусковит (14,5%), глауконит (17,25%), пирит ** (24,32%); к второстепенным минералам (содержание 1-10%) относятся: гранат (2,5%), рутил (4,7%), турмалин (2,3%), дистен (2,76%), анатаз (1,4%), гидрогетит (9,67%); к акцессорным минералам (содержание <1%) принадлежат: зеленая слюдка, биотит, хлорит, хлоритоид, пикотит, корунд, флюорит, апатит, силлиманит, зеленая роговая обманка, глаукофан, энстатит, диопсид, эпидот, ставролнт, титапит.

Легкие фракции песчано-алевритовой части глин до 70% представлены полуокатанными зернами кварца. В подчиненном количестве в них присутствуют: полевые шпаты (до 25%), кремень (до 1,5%), мусковит (до 5%) и зерна глауконита (до 6%, лишь в единичных образцах до 60%).

Терригенный материал, по всей вероятности, образован за счет местных ранее отложенных осадочных образований, подвергшихся перемыву

^{*} Дано среднее содержание минералов в тяжелых фракциях.

^{**} Содержание терригенных тяжелых минералов дано без учета пирита.

и переотложению в мезозойское время, а также за счет привноса его

откуда-то с юга.

5. Химико-минералогическими и спектрографическими исследованиями в составе твердой фазы глин установлено присутствие следующих элементов: H, Li, B, C, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Ga, Sr, Zr, Ba, W, Be.

Содержание ведущих элементов (без О и С) следующее (в вес. %): Si 27,24, Al 11,31, Fe 4,04, Ti 0,52, Ca 0,41, Mg 1,26, S 0,54, Mn 0,024.

P 0,015.

Из общего числа отмеченных элементов по классификации А. Е. Ферсмана (4) относятся: к активным мигрантам 20, к малоактивным 5, к неактивным 2. Среднее содержание Al_2O_3 в готеривских глинах, по дан-

ным 31 анализа, 21,58%.

6. Условия залегания глин, их фаунистическая характеристика, состав коллоидно-дисперсных и сингенетических тяжелых минералов и геохимические особенности дают возможность рассматривать готеривские глины как морские образования, возникшие в условиях сравнительно мелководного эпиконтинентального моря.

7. Минералогический состав и геохимические особенности готеривских глин определяют ряд их специфических свойств, как, например: тугоплавкость (температура плавления глин достигает 1420°), обезжи-

ривающую способность, водосмягчающие свойства.

Геологический институт Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило 3 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Т. Зонов, Геология Татарской АССР и прилегающей территории в пределах 109-го листа, 1, 1939. ² Е. В. Милановский, Очерк геологии среднего и нижнего Поволжья, 1940. ³ Л. М. Миропольский, Н. М. Ковязин, ДАН, **70**, № 3 (1950). ⁴ А. Е. Ферсман, Геохимия, **2**, 1934.



ГЕОЛОГИЯ

К. М. СИРОТИН

О ВОЗРАСТЕ ТРАППОВ БАССЕЙНА СРЕДНЕГО ТЕЧЕНИЯ ВИЛЮЯ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 11 1 1954)

Среди пород, принимающих участие в формировании северо-западного крыла Лено-Вилюйской впадины, большую роль играют основные изверженные породы — диабазы, называемые траппами. Диабазы широко распространены на огромном пространстве междуречья Лены и Енисея и занимают преимущественно господствующие высоты, прорывая и перекрывая осадочные образования.

Исследованиями 1951—1952 г., охватившими район от с. Сунтара на востоке до устья р. Чирко на западе, затрагивается самая восточная часть траппового поля, ограниченная 116° восточной долготы. К востоку от указанного меридиана наблюдаются 2—3 локальных выхода интрузивных траппов, а к западу фиксируются наибольшие площади их распро-

странения.

Из осадочных отложений, развитых в этом районе, отмечены карбонатные породы нижнего и верхнего силура и песчано-галечные породы перми, триаса и юры. О взаимоотношениях траппов и осадочных толщ, а также о возрасте траппов среди геологов, работавших в бассейне р. Вилюя, до настоящего времени нет единого мнения. Некоторые исследователи (1, 2) определяют возраст траппов как доюрский, другие (3) относят формирование изверженных тел некоторых разновидностей (миндалекаменные и другие диабазы) к послеюрскому времени.

Наши полевые наблюдения о взаимоотношении траппов с осадочными

породами устанавливают следующее.

1) Траппы прорывают и перекрывают карбонатные породы силурийского возраста, образуя межпластовые интрузии с термальными контактами в верхнем и нижнем зальбандах.

2) Внедряясь между силурийскими известняками и пермскими песчаниками, траппы слагают межформационные залежи опять-таки с «горя-

чими» контактами в основании и кровле изверженных тел.

3) В тех случаях, когда траппы, прорвав силурийские и пермские образования, сами перекрываются нижнеюрскими осадочными отложениями, наблюдается «горячий» контакт с первыми и «холодный» контакт с последними. Кроме того, в этих местах у траппов кое-где сохраняется стекловатая пузыристая корочка.

Таким образом, вывод о возрасте траппов в бассейне р. Вилюя напра-

шивается сам собой — они имеют пермо-триасовый возраст.

Поступило 26 X 1953

ШИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. С. Бобин, Изв. ГГРУ, **49**, № 2 (1930). ² В. Н. Зверев, Изв. Геол. ком., **36**, № 1 (1917). ³ А. Г. Ржонсницкий, Изв. Геол. ком., **37**, № 1 (1918).



Доклады Академии Наук СССР 1954. Том XCV, № 1

МИНЕРАЛОГИЯ

С. И. БЕРХИН

РЕНТГЕНОГРАММЫ ЖЕЛЕЗИСТО-МАГНЕЗИАЛЬНЫХ СЛЮД

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 7 І 1954)

Настоящая работа посвящена связи химического состава железистомагнезиальных слюд с результатами их исследования рентгеновско-порошковым методом *.

До последнего времени рентгеновский метод исследования не позволял различать отдельных представителей железисто-магнезиальной групны слюд вследствие большого сходства их рентгенограмм. Имеющиеся влитературе данные (1-3) по рентгеновскому анализу слюд не содержатуказаний на различия внутри магнезиально-железистой группы.

Использованный нами материал для исследования представляет химинески охарактеризованные слюды месторождений СССР из коллекций сотрудников Института геологических наук и Минералогического музея

AH CCCP.

В табл. 1 приведены данные валового химического состава исследованных слюд, а также их структурные формулы. Пересчет на структурные формулы сделан нами по безводному веществу. Из литературы (4-6) известно, что слюды состоят из тетраэдрических слоев, строящихся катионами с координационным числом 4 (Al, Si), и октаэдрических слоев, строящихся из катионов с координационным числом 6 (Al, Mg, Fe **,Mn, Гі и др.). Группу биотита называют магнезиально-железистой вследствие большой роли, которую в ней играют магний и железо, друг друга изоморфно замещающие. Преобладание в решетке слюды Mg дает ей название флогопита, собственно же биотитом принято называть слюду с преобладанием в ее решетке Fe*. Из табл. 1 видно, как изменчив катионный состав в тетраэдрических слоях исследованных слюд. Нас в данной рабоге интересовало влияние изменения содержания Mg и Fe* в решетке люд на их рентгенограммы.

Взятые для рентгеновского анализа слюды, не имеющие механических гримесей, тщательно растирались в агатовой ступке. Растертый образец люды набивался затем в тонкостепный коллодиевый капилляр в виде толбика толщиной 0,5 мм. Полученный таким образом столбик помецался в центре камеры диаметром 66 мм и центрировался. Источником излучения рентгеновских лучей служила трубка БСВ с железным аноцом. Экспозиция съемки одного образца составляла 20 час. Расчет линий интерференции велся по формуле Вульфа — Брегга с введением поправти на толщину столбика. Интенсивность линий интерференции опреде-

иялась визуально по пятибальной шкале.

В табл. 2 приведены данные межплоскостных расстояний исследованных слюд, а также интенсивность линий интерференции, соответствующих тим расстояниям.

Изучение полученных рентгенограмм и сравнение их между собою показывает наряду с большим сходством появление отличительных черт. Сопоставление данных рентгеновского анализа с химическим составом

145

^{*} Работа проводилась в рентгеновской лаборатории отдела петрографии осадочных ород Геологического института Академии наук СССР.

№№ образнов											
	0	48	260	1	2	3	105	106	Б	443	445
	SiO_{2} TiO_{2} $Al_{2}O_{3}$ $Fe_{2}O_{3}$ FeO MnO MgO CaO $Na_{2}O$ $K_{2}O$ $H_{2}O$ $H_{2}O+$	39,12 	38,91 0,22 16,53 2,01 1,46 0,05 25,45 0,19 0,28 9,84 1,60 0,67 3,04	36,81 1,00 17,00 2,32 7,70 0,47 22,0 0,61 1,00 8,78 - 0,43 1,65	37,10 1,24 17,20 1,74 8,30 0,13 21,00 1,00 0,78 8,60 0,35 1,67	1,20 17,46 1,56 7,72 0,05	21,78	35,66 	<u>-</u> 18,86	33,66 1,40 24,88 5,51 16,67 2,78 2,78 0,20 0,80 6,50 0,56 1,96	0,30 20,88 8,93 21,56 0,55 0,55 0,36
	Σ	100,39	99,58	99,53	99,68	99,10	99,50	99,10	100,70	99,72	100,12
Тетраэлри- ческие ионы	Si Al Fe···	2,75 1,25	3,54 0,46 —	2,61 1,39	2,70 1,30	2,71 1,29	2,77 1,33	2,52 1,48	2,90 1,10	2,71 2,29 —	2,68 2,04 0,28
Октаэдрические ионы	Al Ferri Ferri Mn Mg Ca Na K	0,48 0,05 0,12 - 2,58 0,01 0,07 0,79	0,88 0,09 0,09 - 2,78 - 0,35 0,91 0,09	0,19 0,12 0,48 0,09 2,32 0,05 0,14 0,79 0,04	0,16 0,10 0,49 - 2,28 0,009 0,09 0,79 0,005	0,93 0,09 0,46 2,35 0,005 0,09 0,75 0,055	0,61 0,13 1,02 0,83 0,03 0,03 0,03 0,86	0,26 0,15 0,95 0,95 0,03 0,05 0,75	0,74 0,26 1,56 0,01 0,05 0,005 0,02 0,96	0,08 0,33 1,13 0,02 0,03 0,01 0,68 0,01	0,28 1,38 0,05 0,05 0,08 0,09 0,68 0,01

слюд показывает зависимость отражающей способности определенных их.

плоскостей от состава катионов в октаэдрических слоях.

Так, образцы №№ 48, 260, 1, 2, 3 содержат в шестерной координации от 2 до 2,78 магния; содержание Fe в той же координации у этих об разцов колеблется от 0,09 до 0,49. Для этих слюд на рентгенограммах присутствуют вторая и третья (d_{004} и d_{110}) линии. Значения соответствующих этим линиям межплоскостных расстояний колеблются от 4,76 до 5,12 Å для d_{004} и от 4,50 до 4,66 Å для d_{110} . Интенсивность их незначительна и увеличивается с увеличением содержания магния. У образцов слюд №№ 105, 106, Б, 443 и 445 содержание магния в шестерной координации колеблется от 0,03 до 0,05; количество же Fe достигает 1-1,56. На рентгенограммах этих слюд вторая линия (d_{004}) отсутствует, а третья линия (d_{110}) очень слабой интенсивности имеется только у образцов Б и № 443 и соответствует 4,49 А. Образец № 445 в отличие от других слюд не содержит Al в октаэдрическом слое. Весь его алюминий располагается в тетраэдрическом слое, дополняя «дефицит» кремния Рентгенограмма этой слюды характеризуется, помимо отсутствия на ней второй и третьсії линий, значением $d_{002} = 9,56$ Å и уменьшением общей интенсивности.

Не касаясь характеристики и изменения рентгенограмм магнезиально-железистых слюд в целом, мы обращаем внимание на поведение вто рой и третьей $(d_{001}$ и $d_{110})$ линий интерференции в зависимости от со-

Межплоскостные расстояния магнезиально-железистых слюд

06p, 445	d, Å	3,64 9,56 1,93 1,64 1,53 1,34 1,53 1,34 1,53 1,53 1,53 1,53
	интенс.	CH. CH. CA. CA. C.
O5p. 443	d, Å	9,90 9,90 9,90 3,31 1,69 1,69 1,60 1,47 1,33 1,31 1,31
	интенс.	CH.
О бр. Б	d, Å	9,90 4,49 3,91 2,45 2,45 2,45 1,63 1,45 1,45 1,45 1,31
	инген.	CH.
106	d, Å	9,28 1,44 1,91 1,73 1,60 1,47
O6p. 106	интенс.	СН. СП. СП. СП. СП. СР. СР.
105	d, Å	9,25
Oóp. 105	интенс.	С. С
260	d, Å	60.4 6. 8.8.2.2 2.2.2.2.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4
O6p. 260	интенс.	CH. CH. CH. CH. CH. CH. CH. CH.
၈၁	d, Å	9,90 4,50 1,50 1,34 1,39 1,38 1,38 1,38 1,38 1,38 1,38 1,38 1,38 1,38 1,38 1,38 1,38 1,38 1,50
06p.	интенс.	CH. CJ. CJ. CH. CH. CH. CH. CH. CH. CH. CH. CH. CH
22	d, Å	014 6 6 8 8 9 7,4 4 1,4 1,0 1,0 1,0 1,0 1,0 1,0 1,0 1,0 1,0 1,0
O6p.	интенс.	CO. CH.
06p. 1	d, Å	9,90 4,4,4,4,51 3,28 3,28 2,40 2,40 1,99 1,99 1,32 1,32 1,33
	интенс.	С. С
48	d, Å	06,444
O6p. 48	интенс.	С. С
йини	n Man	- 4 6 4 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6

держания в их решетке Mg и Fe^{*}- Можно сформулировать следующую зависимость: чем больше содержание Mg и меньше содержание Fe^{*} в решетке слюды, тем отражающая способность определенных плоскостей больше и, наоборот, чем больше содержание Fe^{*} и меньше содержание Mg, тем меньше отражающая способность тех же самых плоскостей. Эта зависимость выражается в интенсивности второй и третьей линий интерференции на рентгенограмме слюд и является следствием различной способности магния у железа рассеивать рентгеновские лучи.

Поступило 29 XH 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Д. Седлецкий, Рентгенографические таблицы для определения коллоидных минералов почв, 1941. ² А. К. Болдырев, В. И. Михеев, Г. А. Ковалев и др., Зап. Лен. горн. ин-та, 11, в. 2; 13, в. 1 (1938). ³ G. Nagelschmidt, Zs. f. Krist., 97, 6 (1937). ⁴ А. Г. Бетехтин, Минералогия, М., 1950. ⁵ Д. П. Григорьев, Зап. Вс. мин. об-ва, 64, № 1 (1935). ⁶ Д. П. Сердюченко, ДАН, 59, № 3 (1948). ⁷ Е. Ф. Алексеева, А. К. Болдырев, Зап. Вс. мин. об-ва, 64, № 1 (1935).

МИНЕРАЛОГИЯ

В. С. ВАСИЛЬЕВ

МОРДЕНИТ В МЕЗО-КАЙНОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ НИЖНЕГО ПОВОЛЖЬЯ И ЗАПАДНОГО КАЗАХСТАНА

(Представлено академиком А. Г. Бетехтиным 7 1 1954)

Первые данные о наличии в осадочных породах цеолита, принадлежащего к группе морденита, были опубликованы Н. В. Ренгартен (4). Она указала на широкое развитие его в отложениях датского яруса и неко-

торых горизонтах палеогена на восточном склоне Урала.

Образования цеолита обычно приурочены здесь к песчаным породам, пде они составляют до 70% отмученной тонкой фракции (с диаметром около 0,01 мм). Н. В. Ренгартен считает, что морденит в этих условиях является аутигенным продуктом, выделившимся из водных растворов в связи с гальмиролизом алюмосиликатного терригенного материала. Основным источником сноса его могли быть эффузивные породы типа плагиоклазовых порфиритов, широко развитых вдоль восточного склона Урала.

Наличие морденита как вторичного минерала установлено также Е. П. Ермоловой в песчано-алевритовых отложениях миоцена и олигоцена Грузии, где он сопровождается другими аутигенными минералами: кальцитом, доломитом, анальцимом, минералами хлоритовой группы, водными окислами железа, гипсом, кварцем. Появление цеолита и хлоритов в названных породах Е. П. Ермолова связывает со слабо щелочными водами, проникавшими по трещинам разломов из подстилающих меловых пород, богатых туфогенным материалом. Формирование морденита, по ее мнению, происходило при невысокой температуре.

Проведенные нами исследования шлифов осадочных пород Поволжья, Дона и Западного Казахстана позволили установить наличие морденита

во многих свитах мезо-кайнозойского этапа осадкообразования.

Морденит нами встречен в форме инкрустаций в кавернах нижневолжских и верхневолжских фосфоритов южнее г. Сызрани, у с. Кашпур. Там же он входит в состав верхневолжских песчаников совместно с опа-

ловым нементом последних.

Морденит в форме кристалликов неизменно отмечается в опоковидных песчаниках и фосфоритах из верхних горизонтов поволжского альба района Ульяновска, Хвалынска, Вольска, Саратова, а также к югу от Саратова в водосборе рр. Медведицы и Хопра. В этих породах он инкрустирует полые камеры радиолярий, образуя наросты на их стенках или заполняя их в виде губчатой массы. Морденит входит и в состав глим тех же горизонтов Поволжского альба.

В отложениях сантон-кампана к югу от Саратова в районе с. Золотое и в Сталинградской обл. морденит также инкрустирует камеры радиолярий в кремнистых мергелях и опоках, но, помимо того, входит в состав глин, чередующихся с этими породами. На юге Сталинградской обл., где отложения сантон-кампана представлены по преимуществу глинистыми породами, морденит присутствует в них в обильном количе-

стве. Он распространен также в опоковидных песчаниках и кремнистых глинах пролейской свиты и царицинского яруса Сталинградского Поволжья.

Присутствие его как существенного компонента установлено и в глинах среднего эоцена Эмбенского района (водораздел рр. Джаинды и Чатырлы). Здесь он рассеян в породах в форме очень мелких таблитча-

тых кристалликов или их сростков.

Форма нахождения морденита в породах показывает, что во всех случаях он связывается с процессами, протекающими либо в самой водной среде эпиконтинентальных бассейнов, либо в придонной зоне и в свежеосажденном осадке. Такова природа его инкрустаций в фосфоритах с. Кашпур и района р. Иловли, где он выделялся раньше, чем вторичный кальцит, заполняющий те же каверны. Морденит, инкрустирующий камеры радиолярий в опоках, является вторичным, но всегда более ранним, чем халцедон, в котором кристаллики его нередко оказываются как бы захороненными.

В глинистых породах альба, сантон-кампана и олигоцена названных районов морденит должен быть отнесен к сингенетическим образованиям и, несомненно, был отложен как первичный осадок. Однако не исключена возможность, что в ряде случаев (глины эоцена эмбенского района) и здесь морденит частично относится к продуктам раннего диагенезиса — таковы мелкие сростки его, рассеянные в глинах. Таблички морденита, облекающие зерна кварца в песчаных породах, также должны быть

связаны с ранними стадиями диагенезиса осадка.

Создается впечатление, что в эволюции осадкообразовательного процесса альпийского этапа морденит, как и глауконит, вместе с опаловыми породами представляли закономерную ассоциацию, обязанную своим развитием общим причинам, берущим начало от биохимических процессов,

развивавшихся в эпиконтинентальных бассейнах.

Поскольку морденит в своем развитии охватывает более широкий ареал фаций по их глубинности чем, глауконит и даже аутигенный опал, можно полагать, что колебания в его содержании в породах могли вызываться, в частности, колебаниями дна морского бассейна. В особо четкой форме это наблюдается в сантоне-кампане, где ритмы прямой слоистости обусловлены чередованием опок, бедных морденитом, и мергелей и глин,

содержащих его в обильном количестве.

Под микроскопом морденит устанавливается по удлиненно-таблитчатой форме кристалликов с прямоугольными очертаниями, реже с слегка скошенными углами, наличию штрихов спайности по (010) и низкому показателю преломления. Размеры кристалликов в глинах обычно измеряются тысячными долями миллиметра, в опоках — сотыми долями, в фосфоритах достигают десятых долей миллиметра. Более крупные кристаллики в шлифах из фосфоритов с. Кашпур были замерены с допустимой в этих условиях точностью под микроскопом и позволили установить наличие следующих граней:

Индексы граней	Замеренный угол в град.	Число замеров	Углы по Дана
(001): (201)	61,3	9	63°4′
$(001):(\bar{2}01)$	66,9	4	6 6°8′
$(201):(20\overline{1})$	51,8	3	50°12′
(450) : (450)	51,1	1	53°14′
(010): (450)	63,7	2	63°23′

В остатке после растворения фосфорита в 10% соляной кислоте и последующего фракционного центрифугирования в тяжелой жидкости можно было видеть хорошо оформленные кристаллики и друзы кристалликов

морденита и установить некоторые их физические свойства. Они оказались следующими: удельный вес 2,126, показатель преломления 1,472—1,475, двойное лучепреломление слабое, твердость близкая к 4, спайкость по (010). Перед паяльной трубкой с трудом оплавляется в пузыристое стекло, окрашивающее пламя в желтый цвет натрия. В запаянной трубке выделяет воду.

На основании изложенного можно высказать мнение о чрезвычайно большой роли морденита как высокодисперсного породообразующего минерала, входящего в состав многих глинистых и частью песчаных отложений мезо-кайнозоя, особенно ассоциирующих с фацией кремнистых

пород.

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступило 14 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А.Г. Бетехтин, Минералогия, 1950. ² А.Н.Винчелл, Оптическая минералогия, пер. с англ., 1953. ⁸ Н.С. Морозов, ДАН, 87, № 2 (1952). ⁴ Н.В.Ренгартен, ДАН, 48, № 8 (1945).



ПЕТРОГРАФИЯ

г. д. курочкин

СКАРНЫ В КЕМБРИЙСКИХ ПОРФИРИТАХ ХРЕБТА ВОСТОЧНЫЙ ТАННУ-ОЛА

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 30 XII 1953)

Интрузивные комплексы хребта Восточный Танну-Ола и их стратиграфическое расчленение разработаны в ряде работ за последние годы $\binom{1-5}{2}$. Авторы этих работ отмечают широкое распространение интрузивных пород в пределах хребта Восточного Танну-Ола. Внедрение арголикских, по Л. Н. Леонтьеву, гранитоидов относится им к древнекаледонскому (предготландскому) тектогенезу, с которым генетически связано железное и свинцово-цинковое оруденение хребта, а также широкое развитие скарновых полей в эффузивной толще кембрия, включающей отдельные линзы карбонатных пород. По петрографическому составу лейкократовые арголикские гранитоиды, вызвавшие процесс скарнообразования, относятся к типу кварцевых порфиров. Воздействие их на вмещающие породы может быть объяснено тем, что лейкократовые кварц-порфиры содержали большое количество летучих вообще и воды в частности, являющейся, как известно, самым подвижным компонентом в процессе скарнирования вмещающих пород. Это предположение основывается на том, что спектральным анализом в скарнированных породах установлено присутствие галлия, ванадия, меди, цинка, марганца. В отдельных образцах скарнов отмечаются линии стронция и кобальта.

В результате процесса биметасоматоза наблюдаются четыре этапа образования скарнов с ясно выраженным пересечением одного этапа другим. При этом образуются различные минералы скарновой зоны. В контактовой зоне лейкократовых кварц-порфиров и вмещающих порфиритов наблюдается зональность, которая обусловлена рядом факторов, а именно: 1) петрографическим составом вмещающих пород, подвергшихся замещению; 2) тектоническими нарушениями, способствующими проникновению постмагматических растворов; 3) биметасоматическим процессом, совершившимся в условиях дифференциальной подвижности отдельных компонентов. Последний подчеркивается развитием эпидозитов как за счет гранитоидов, так и за счет порфиритов, что может быть следствием десимиляции гранитоидов или порфиритов в условиях малой подвижности глинозема. Гипогенные минералы зоны скарнов представлены, главным образом, безводными и водными силикатами, окислами кремния. Минералы других групп зоны — карбонаты, сульфиды — имеют второстепенное значение или даже являются эпизодическими примесями. Супер-

генные минералы в скарнах не пользуются развитием.

Главным породообразующим минералом скарновых зон Восточного Танну-Ола и его отрогов является железистый гранат различного цвета от светлокоричневого до черного. Встречаются мелкие кристаллы граната с хорошо оформленными октаэдрическими гранями. Просмотр структурнотекстурных особенностей скарнов дает возможность отчетливо установить ярко выраженные признаки замещения одних минералов другими.

Формирование скарнового поля характеризуется несколькими этапами минерализации: гранатовым, магнетитовым, кварцево-карбонатно-сульфидным, кварц-карбонатным. В первом интенсивном процессе замещения практически возникают мономинеральные породы типа гранатовых скарнов и реже другие разновидности. Далее следует менее интенсивный процесс железного замещения, который проявляется в выпадении магнетита

и гипогенного мартита.

В зоне скарнирования выделяются три основных, по температурному признаку, типа пород: 1) высокотемпературный — гранатово-магнетитовый скарн; 2) среднетемпературный — пироксено-гранатово-эпидотовый скарн; 3) низкотемпературный — эпидото-кальцитово-кварцевый скарн. В каждом из них минералообразование происходило на большом температурном интервале. Например, наряду с высокотемпературным гранатом находится низкотемпературный кварц и другие минералы. По срастанию зерен минералов кварц относится к более поздней генерации.

Совместное нахождение перечисленных выше минералов, повидимому, обусловливается быстрым падением температуры. При кристаллизации скарновые породы из разных мест хребта и его отрогов, вне зависимости от их типов, содержат различное количество зерен магнетита. Массивно-

плотная разновидность скарновых пород имеет сливной характер.

Микроскопическое изучение скарновых (гранатовых) пород показывает аналогию их структур и текстур. При этом наблюдается зональное распределение интерференционных окрасок. Магнетит тесно ассоциирует с гранатом андродитового состава и редко с другими минералами скарнов, в частности с моноклинным пироксеном, актинолитом, эпидотом и другими. Главная масса магнетита кристаллизуется позже гранатов, о чем свидетельствуют явные признаки замещения граната магнетитом, выделение магнетита в промежутках между зернами граната, наличие корродированных магнетитом реликтов последнего.

Эпидот, кроме метасоматического типа, образуется в процессе замещения гранатов и других силикатных минералов эффузивных и интрузивных пород. Эпидот, как минерал поздней генерации, расположен между зер-

нами граната и магнетита.

Изложенный выше фактический материал свидетельствует о многоэтапности в образовании скарнов и убедительно доказывает, что в процессе скарнообразования значительную роль играли гидротермальные растворы, которые проникали по трещинам, зонам смятия и дробления

и оказывали скарнирующие воздействия на окружающие породы.

Примеры многоэтапности образования скарнового процесса наблюдаются в пределах хребта Восточный Танну-Ола, его отрогов и целом ряде других мест, что должно быть принято во внимание при изучении скарнов в других районах, где широко развиты процессы скарнообразования вмещающих пород лейкократовыми гранитоидами предготландского возраста. Так как с процессом скарнообразования генетически связан ряд рудных месторождений, решение этого вопроса имеет большое теоретическое и практическое значение при поисках рудных месторождений.

Совет по изучению производительных сил Академии наук СССР

Поступило 19 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. А. Кузнецов, Г. В. Пинус, ДАН, **65**, № 1 (1949). ² В. П. Еремеев, ДАН, **67**, № 3 (1949). ³ Н. С. Зайцев, Н. В. Покровская, Изв. АН СССР, сер. геол., № 6 (1950). ⁴ Л. Н. Леонтьев, М. М. Ипатов, ДАН, **88**, № 1 (1953). ⁵ Л. Н. Леонтьев, ДАН, **91**, № 5 (1953).

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

Р. Л. МЕРКЛИН

О КОНКСКОМ ГОРИЗОНТЕ СЕВЕРНОГО ПОБЕРЕЖЬЯ КАРА-БОГАЗ-ГОЛА И О ПРИСУТСТВИИ В НЕМ БЕЗЗАМКОВЫХ БРАХИОПОД LINGULA

(Представлено академиком С. И. Мироновым 3 I 1954)

Отложения конкского горизонта на северном побережье Кара-Богаз-Гола были впервые констатированы М. В. Баярунасом (1) и В. П. Колесниковым (4, 5). Исследованиями 1953 г. было установлено, что как на северном, так и на северо-западном побережье Кара-Богаз-Гола конкские отложения пользуются широким распространением; они характеризуются при этом малыми мощностями и нередко полностью или частично размыты последующей нижнесарматской трансгрессией. Так, в районе бывшего промысла Чагала наблюдается лишь небольшой прослой фоладовых ракушников, выступающий характерным карнизом. На размытой поверхности фоладового слоя залегают детритовые ракушники, содержащие, кроме нижнесарматских Mactra cf. eichwaldi Lask., переотложенные ядра Turritella sp., Barnea sp. и другие конкские формы. Близ ур. Чабурчи на караганских песках, переполненных раковинами прекрасной сохранности Spaniodontella gentilis (Eichw.), Mohrensternia grandis barboti Andrus., залегает конгломерат с крупными, плохо окатанными, гальками караганских и конкских песчаников и известняков, в которых содержатся остатки раковин плохой сохранности. Выше следуют сарматские ракушники с Mactra eichwaldi Lask., Cardium praeplicatum Hilb., и др.

В отдельных случаях удалось наблюдать более полные, видимо уцелевшие от размыва, разрезы конкских отложений. Так, восточнее м. Казах на веленовато-серых плотных глинах со Spaniodontella genti-

lis (Eichw.) залегают снизу вверх:

1. Белые и светлосерые плотные мергели с прослоями детрита и ракушника, состоящего из раковин крупных фолад Barnea kubanica Zhizh. и B. ustjurtensis pseudoustjurtensis (Eichw.), переходящие в светлозеленые глины с мелкими B. ustjurtensis ustjurtensis (Bog.) и редкими

Ervilia pusilla dissita (Eichw.), общей мощностью около 5,5 м.

2. Прослой темнозеленых плотных алевритовых глин с многочисленными Aloidis gibba (Ol.), крупными сдавленными Gastrana fragilis (L.), Abra sp., Loripes niveus (Eichw.), Tellina cf. planata L., Aporrhais alatus Eichw. и Lingula menneri nov. sp. Верхняя часть прослоя переполнена ядрами крупных раковин Cardium (Acanthocardia) cf. hispidum Eichw. Мощность прослоя не превышает полуметра.

3. Выше следуют желтовато-бурые алевролиты и светлосерые мергели с плохо сохранившимися отпечатками и ядрами Mactra sp. (cf. basteroti konkensis Sok.), Ervilia pusilla trigonula Sok., Abra cf. scythica (Sok.)

мощностью около 2 м.

4. Далее, отделяясь тонким пропластком песка с мелкой галькой, следуют ракушники, известняки и глины с богатой сарматской фауной — Mactra eichwaldi Lask., Ervilia pusilla dissita Eichw., Tapes vitalianus Orb., Modiolus incrassatus Orb. и мн. др.

По сообщению Л. А. Невесской аналогичный разрез наблюдался и к западу от м. Казах. Там на мергелях, песчаниках и песках, переполненных раковинами Barnea ustjurtensis pseudoustjurtensis (Bog.) и другими фоладами, также отмечается прослой глины, содержащий многочисленные раковины Aloidis gibba (Ol.), Abra alba (Wood), Cardium (Acanthocardia) cf. hispidum Eichw., Venus cincta Eichw., Nassa colorata Eichw., Aporrhais alatus Eichw. Выше следует зеленовато-серая глина c Cardium (Acanthocardia) ex gr. paicicostatum Sow., Abra scythica (Sok.), Ervilia pusilla trigonula Sok., мощностью около 4 м. На глине залегает небольшой прослой косослоистого галечника и ракушника содержащего Cardium ruthenicum Lask., Donax cf. dentiger Eichw., Tapes cf. vitalianus Orb., Ervilia pusilla trigonula Sok., Chlamys sartaganicus (Andrus.), Cardium (Acanthocardia) cf. andrusovi Sok., Natica cf. helicina Broc. и Turritella atamanica Bog. В галечнике много раковин Nassa obliqua Hilb. Далее следует толща песчаников с линзами сарматских ракушников, содержащих раковины Tapes vitaliarus Orb., Mactra eichwaldi Lask., Ervilia pusilla dissita Eichw. и Donax lucidus Eichw.

Приведенные разрезы конкских отложений позволяют вполне отчетливо проследить уже отмеченные для Устюрта и прилегающих областей три подгоризонта конкского горизонта (6), отвечающие трем этапам развития среднемиоценового конкского бассейна. Первый подгоризонт фоладовые или картвельские (2) слои, характеризующиеся фауной, состоящей преимущественно из фолад и очень редких эрвилий,— отвечает периоду возникновения неустойчивой связи Тетиса с ранее замкнутым караганским бассейном, населенным сильно специализированной эндемичной фауной моллюсков, вымершей в результате проникновения средиземноморских вод. Однако, повидимому, благодаря неустойчивой вначале солености или затрудненному доступу в южнорусский бассейн, простиравшийся от берегов Днепра до Аральского моря, в него еще не могла проникнуть стеногалинная фауна Тетиса и в этом бассейне широко размножились лишь весьма эврибионтные фолады, которые настолько распространились, что заселили не только плотные грунты, пригодные для сверления, но и мягкие илистые и илисто-песчаные грунты, где они, видимо, просто зарывались или лежали на дне. В результате такого образа жизни возникли виды фолад с гладкой массивной и лишь слабо

зияющей раковиной.

Второй подгоризонт — сартаганские слои (3) — отражает существование кратковременного этапа более устойчивой связи с океаном и высокой солености вод, позволившей проникнуть в конкский бассейн многочисленным элементам стеногалинной фауны моллюсков, иглокожих (морских ежей) и плеченогих. Этот подгоризонт наиболее устойчиво и отчетливо прослеживается на Устюрте, где он содержит обильную и разнообразную фауну стеногалинных моллюсков западносредиземноморского (тортонского) типа, в том числе многие виды, которые поныне живут в западной части Атлантического океана и Средиземном море. Элементы этой фауны, иногда не менее многочисленные, но, как правило, находимые только в переотложенном виде в вышележащих отложениях конкского или сарматского ярусов, были отмечены различными исследователями на Северном Кавказе (Невинномысская, Тульская), в Закавказье (Карталиния), на р. Конке близ Запорожья и других участках бассейна. Недавно стеногалинная фауна в конкском горизонте была найдена в районе Қаховки (7). В рассмотренных нами разрезах Прикарабугазья нами наблюдались только самые прибрежные илистые фации сартаганских слоев с обедненной фауной. Но присутствие Venus cincta Eichw., Cardium cf. hispidum Eichw., Tellina cf. planata L., Nassa colorata Eichw., встречающихся в осадках преимущественно стеногалинного происхождения, а также находка лингул безусловно подтверждают присутствие сартаганских слоев в этом районе.

Третий подгоризонт — веселянские слои (6). Состав и характер фауны этих слоев указывает на постепенное прекращение связи с открытым морем и начало процесса опреснения бассейна. Фауна веселянских слоев характеризуется вымиранием стеногалинных элементов и появлением ряда эндемичных видов. Некоторые из них благодаря определенной эврибионтности смогли сохранить свое существование еще и в последующем по времени сарматском бассейне (Cardium praeplicatum Hilb. и др.) или дали начало сарматским видам (Mactra basteroti Desh.— M. eichwaldi Lask.). Часть этих видов жила только в конкском бассейне (Cardium andrusovi Sok., Venus konkensis Sok. и др.) и не пережила процесса дальнейшего опреснения, бурно развивавшегося в сарматское время. Именно к моменту вымирания этой последней группы видов и приурочена граница между конкским горизонтом и сарматским ярусом, граница между средним и верхним миоценом на юге СССР. В рассмотренных разрезах мергели и ракушники с Cadium andrusovi Sok. и Ervilia pusilla trigonula Sok., несомненно, относятся к вышеупомянутым веселянским -СЛОЯМ.

Вследствие того, что остатки плеченогих представляют редкость в неогене юга СССР и совершенно не были известны в конкском горизонте, целесообразно привести описание найденных в конке Прикарабугазья беззамковых брахиопод.

Тип и класс В R A С Н І О Р О D А

Род Lingula bruguière, 1792

Lingula menneri* sp. nov. (рис. 1 на вклейке к стр. 77.)

Lingula aff. dumontieri Nyst. 1921, Friedberg (11), стр. 5, табл. 1, фиг. 1.

Тип вида. № 842/39-1 хранится в Палеонтологическом институте АН СССР, м. Қазах, Қрасноводская обл. Туркм. ССР. Средний миоцен.

Диагноз. Раковина небольшая, до 14 мм, желтоватая, роговая, блестящая, очень тонкостенная, плоская, удлиненно-овальная, суженная и немного заостренная у макушки, слегка расширенная у лобного края. Боковые края почти прямые, лобный край закруглен, смычной край угловатый. Поверхность раковины гладкая, покрытая только тонкими концентрическими линиями нарастания. На периферийной части раковины с трудом заметны очень тонкие радиальные струйки.

На внутренней стороне створок видны отпечатки сложной системы мускулов, состоящей из 2 пар открывателей и 4 пар закрывателей, однако степень их сохранности не позволяет различить их точные очертания.

Размеры (в мм)	№ 842/39-1	№ 842/39-2	№ 842/39-3
Длина	10,0	9,0	13,5
Ширина	6,0	5,5	6,5

Сравнение. В неогене Европы, да, пожалуй, и во всей Атлантическо-Средиземноморской области, лингулы очень редки. В пределах неогена СССР до сего времени было известно единственное местонахождение лингул в среднемиоценовых литотамниевых известняках окрестностей г. Золочева Львовской обл. УССР, откуда Фридбергом была описана Lingula aff. dumontieri Nyst. Судя по изображению и описанию (11), украинская форма ничем существенным от карабугазской не отличается и, по всей видимости, они принадлежат к одному виду. Ближе всего этот вид, как уже было отмечено Фридбергом, походит на плиоценовую L. dumontieri Nyst., найденную в Англии и Бельгии (9), но заметно отличается от последнего вида меньшими размерами и более короткой раковиной. Значительно более резко наш вид отличен от среднемиоценовой

^{*} В честь В. В. Меннера.

Lingula suessi, описанной Дрегером (10) из Венского бассейна, но встречающейся также в среднем миоцене Сардинии и Венгрии и позднее переименованной в L. dregeri Andreae (8). Этот последний вид характеризуется наличием на наружной поверхности пяти тонких ребрышек, расходящихся радиально от макушки, и приподнятой центральной частью раковины.

Местонахождение и материал. М. Казах на северном берегу Кара-Богаз-Гола — 5 экз. Сартаганские слои конкского горизон-

та — средний миоцен.

Условия обитания. Существенно отметить, что в среднем миоцене Туркмении лингулы найдены совместно с комплексом моллюсков средиземноморского типа, большинство видов которого обитает в Средиземном море и Атлантическом океане поныне (Aloidis gibba (Ol.), Tellina planata L., Gastrana fragilis (L.)) и не встречается в других океанических бассейнах. Между тем ныне лингулы ограничены в своем распространении только западной частью Тихого и восточной частью Индийского океанов, а в Атлантическом океане пока не обнаружены. Несомненно, однако, что

в неогене лингулы заселяли и Атлантическую область.

Рассматривая условия обитания ископаемой среднемиоценовой Lingula menneri, мы можем установить, что характер осадка, в котором захоронены лингулы (плотная алевритистая глина), указывает на илистопесчаное дно. Характер захоронения моллюсков в этом слое с обеими сомкнутыми или разомкнутыми, но не разошедшимися створками, ориентированными более или менее параллельно плоскости напластования, как и сам осадок, говорят о незначительной подвижности водной среды. Комплекс фауны моллюсков, встреченный совместно с лингулами, в свою очередь, указывает на небольшие глубины, возможно немного пониженную соленость (но вероятно не менее 28%) и несомненно благоприятные кислородные условия. Такие условия, где небольшие глубины сочетаются с илистым грунтом, слабо подвижной водной средой и слегка пониженной соленостью, но с благоприятным кислородным режимом, обычно характерны для полузамкнутых бухт типа лагун с открытым входом и влиянием прилива. Такие условия существования, несомненно, были благоприятны для поселения лингул.

Палеонтологический институт Академии наук СССР Поступило 1 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. В. Баярунас, Изв. ВГРО, **51**, 50 (1930). ² Л. III. Давиташвили, Азерб. нефт. хоз., № 3 (1930). ³ Б. П. Жижченко, Тр. геол. службы Грознефти, в. 6, 492 (1937). ⁴ В. П. Колесников, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2—3 (1936). ⁵ В. П. Колесников, Сборн. памяти А. Д. Архангельского, изд. АН СССР, 1951, стр. 422. ⁶ Р. Л. Мерклин, Бюлл. МОИП, геол., **28**, в. 3, 88 (1953). ⁷ Г. И. Молявко, Геол. журн., 12, в. 4 (1952). ⁸ А. Апdreae, Mith. Bad. Geol. Landesanst., **3**, 1 (1893). ⁹ Th. Davidson, The British Fossil Brachiopoda, 1, 1851—55. ¹⁰ J. Dreger, Die tertiären Brachiopoden des Wiener Beckens, 1889. ¹¹ W. Friedberg, Prace Nauk. Pozn. sek. math.-przyr., No. 2 (1921). ¹² I. Meznerics, Ann. hist. nat. Mus. Hung., 36 (1936).

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

н. и. новожилов

НОВЫЕ ВИДЫ ДВУСТВОРЧАТЫХ ЛИСТОНОГИХ РАКООБРАЗНЫХ ИЗ ДЕВОНА ЮЖНОЙ СИБИРИ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 16 XII 1953)

Среди двустворчатых листоногих, собранных мною в 1952 г. в илеморовской и кохайской свитах Хакаеской и Тувинской АО, большая часть относится к новым видам, характеристика которых дана ниже в определительной таблице. Все перечисленные ниже формы имеют однородную Мелкую сотовидную ячеистую скульптуру, определяющую их систематическое положение в сем. Asmussiidae.

Таблица для определения двустворчатых листоногих илеморовской и кохайской свит девона Южной Сибири Сем. Asmussiidae

1 (2) На брюшном крае имеется вогнутость.

Род Ulugkemia * Novojilov, 1953

2 (1) На брюшном крае нет вогнутости.

3 (32) Макушки расположены на средине спинного края или между срединой и концом его.

4 (11) Створки карманообразные; спинной край длинный.

Род Asmussia Pacht, 1849

5 (8) Макушки на средине спинного края.

6 (7) Спинной край равен высоте створки.

Asmussia rotundula (Lutkevich)

— Estheria rotundula: Люткевич, 1938, табл. 11, фиг. 13—15. Кохайская свита, франского яруса верхнего девона.

(6) Спинной край больше высоты створки.

Asmussia vulgaris (Lutkevich)

— Estheria vulgaris: Люткевич, 1941, табл. 1, фиг. 15—16.

Кохайская свита.

8 (5) Макушки не на средине спинного края.

9 (10) Макушки на границе первой и второй трети спинного края.

Asmussia membranacea Pacht

— Estheria membranacea: Люткевич, 1941, табл. 1, фиг. 2.

Илеморовская свита живетского яруса среднего девона.

10 (9) Макушки на границе первой и второй четверти спинного края. Asmussia excentrica (Lutkevich)

— Estheria excentrica: Люткевич, 1941, табл. 2, фиг. 8—9. Кохайская свита.

^{*} Семь видов этого рода описаны в статье (4).

11 (4) Створки не карманообразные.

12 (17) Створки, скошенные спереди назад. Род Erisopsis Raymond, 1946

13 (16) Макушки близ средины спинного края; переднеспинной угол прямой.

14 (15) Заднеспинной угол около 110°.

Erisopsis ujukensis Novojilov sp. nov.

рис. 1, а. Илеморовская свита. 32-й км на тракте Кызыл — Абакан.

15 (14) Заднеспинной угол 135°.

Erisopsis impedita Novojilov sp. nov.

Рис. 1, б. Илеморовская свита. Рч. Барык (левый приток р. Улуг-Кем или среднего Енисея).

16 (13) Макушки близ конца спинного края; переднеспинной угол боль-

ше прямого, заднеспинной около 130°.

Erisopsis minusensis Novojilov sp. nov.

Рис. 1, в. Кохайская свита. Р. Тёя, против улуса Ойданова, первый слой с листоногими.

17 (12) Створки не скошенные.

18 (19) Створки округлые; спинной край короткий.

Род Brachystheria Novojilov, 1953 Верхняя половина створок выпукла; спинной край на концах за-

Brachystheria orbiculata Novojilov sp. nov. Рис. 1, г. Қохайская свита. Р. Тёя, против улуса Ойданова, 3-й слой.

19 (18) Створки не округлые.

круглен.

20 (25) Створки треугольно-сферические.

Род Trigonestheria Novojilov, 1953

21 (22) Высота равна или почти равна длине створки; спинной край равен высоте; наибольщая высота против макушек

Trigonestheria timanica (Lutkevich)

— Estheria timanica: Люткевич, 1941, табл. 2, фиг. 4, 6. Кохайская свита. Р. Тёя, южный склон г. Кохай.

22 (21) Высота меньше длины створки.

23 (24) Высота вдвое меньше длины створки; спинной край равен высоте; передняя и задняя высота (против концов спинного края) одинакова; передний и задний края прямые.

Trigonestheria kysylensis Novojilov sp. nov. Рис. 1, д. Илеморовская свита. 32-й км от Кызыла на тракте Кы-

зыл — Абакан.

24 (23) Высота в 1,5 раза меньше длины створки; спинной край меньше высоты; передняя высота больше задней; передний и задний край выпуклы.

Trigonestheria kohaiensis Novojilov sp. nov. Рис. 1, e.

Кохайская свита. Р. Тёя, против улуса Ойданова, 2-й слой.

25 (20) Створки овального очертания.

Род Euestheria Depéret et Mazeran, 1912

26 (29) Высота вдвое меньше длины створки; макушки расположены против первой трети спинного края; переднеспинной и заднеспинной углы равны и больше прямого.

27 (28) Передняя высота больше задней.

Euestheria tuvaensis Novojilov sp. nov. Рис. 1, ж. — Estheria pogrebovi: Люткевич, 1929, pars, табл. 36, фиг. 6a; 1941, pars, табл. 1, фиг. 5. Илеморовская свита. Рч. Барык.

28 (27) Передняя высота равна задней.

Euestheria consummata Novojilov sp. nov. Puc. 1, 3. Илеморовская свита. Р. Тёя, у улуса Илеморова, 2-й слой рч. Барык.

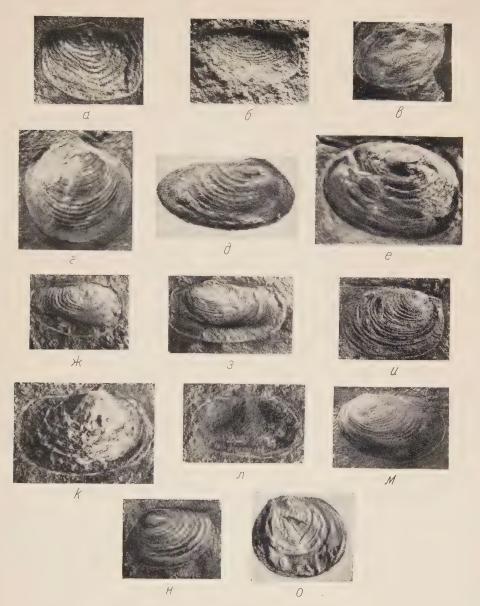


Рис. 1. Все изображения даны с увеличением в 5 раз. Двустворчатые листоногие сем. Asmussiidae. a — Erisopsis ujukensis Novojilov sp. nov. Левая створка, голотип. Колл. ПИН № 753/50; δ — E. impedita Novojilov sp. nov. Левая створка, голотип. Колл. ПИН № 751/197; z — Brachystheria orbiculata Novojilov sp. nov. Левая створка, голотип. Колл. ПИН № 751/265; σ — Trigonestheria kysylensis Novojilov sp. nov. Правая створка, голотип. Колл. ПИН № 754/265; σ — Trigonestheria kysylensis Novojilov sp. nov. Правая створка, голотип. Колл. ПИН № 753/61; e — Tr. kohaiensis Novojilov sp. nov. Правая створка, голотип. Колл. ПИН № 753/61; e — Euestheria tuvaensis Novojilov sp. nov. Правая створка, голотип. Колл. ПИН № 752/22; s — Eu. consummata Novojilov sp. nov. Левая створка, голотип. Колл. ПИН № 752/31; u — Eu. hakassica Novojilov sp. nov. Правая створка, голотип. Колл. ПИН № 753/121; κ — Eu. hakassica Novojilov sp. nov. Правая створка, голотип. Колл. ПИН № 751/263; s — Pseudestheria extrema Novojilov sp. nov. Левая створка, голотип Колл. ПИН № 751/9; s — Ps. simplex Novojilov sp. nov. Левая створка, голотип. Колл. ПИН № 751/99. s — Sphaerestheria celsa Novojilov sp. nov. Левая створка, голотип. Колл. ПИН № 751/99. s — Sphaerestheria celsa Novojilov sp. nov. Левая створка, голотип. Колл. ПИН № 751/99. s — Sphaerestheria celsa Novojilov sp. nov. Левая створка, голотип. Колл. ПИН № 751/99. s — Sphaerestheria celsa Novojilov sp. nov. Левая створка, голотип. Колл. ПИН № 751/99. s — Sphaerestheria celsa Novojilov sp. nov. Левая створка, голотип. Колл. ПИН № 751/99. s — Sphaerestheria celsa Novojilov sp. nov. Левая створка, голотип. Колл. ПИН № 751/337



29 (26) Высота в 1,5 раза меньше длины створки; передняя и задняя высота равны.

30 (31) Макушки расположены против 1/4 длины спинного края; перед-

ний и задний края почти прямые.

Euestheria janovi Novojilov sp. nov. Рис. 1, и. Илеморовская свита, 32-й км от Кызыла на тракте Кызыл — Абакан.

31 (30) Макушки расположены близ средины спинного края; передний и задний края значительно и симметрично выпуклы.

Euestheria hakassica Novojilov sp. nov. Puc. 1, κ .

Кохайская свита. Р. Тёя, против улуса Ойданова, 3-й слой.

32 (3) Макушки на конце спинного края.

33 (42) Высота створки меньше длины.

Род Pseudestheria Raymond, 1946

34 (37) Передняя высота равна или почти равна задней.

35 (36) Высота вдвое меньше длины створки; брющной край пологий.

Pseudestheria extrema Novojilov sp. nov.

Таблица 1 Размеры голотипов новых видов

		Размер	оы в мм	Отношение длины спинного края к его отрезку до макушки			
Название видов		длина от передн. конца спинного края до макушки	длина створки		высота створки	Отношение длины створки к ее высоте	Число полос роста
Erisopsis ujukensis Novoj. Er. impedita Novoj. Er. minusensis Novoj. Brachystheria orbiculata Novoj. Trigonestheria kysilensis Novoj. Tr. kohaiensis Novoj. Euestheria tuvaensis Novoj. Eu. consummata Novoj. Eu. janovi Novoj. Eu. hakassica Novoj. Pseudestheria extrema Novoj. Ps. fallax Novoj. Ps. simplex Novoj. Sphaerestheria celsa Novoj.	4,6 4,6 3,6 - 3,3 - 4,2 5,6 5,0 5,2 3,4 3,4 3,2 2,6	2,5 2,5 1,4 0,9 1,2 2,4 1,0 2,0	5,4 5,4 4,6 5,6 7,6 4,8 6,4 5,6 7,0 6,0 5,8 4,6 4,8	4,2 3,2 3,4 5,2 4,0 5,2 2,4 3,2 3,2 3,4 4,4 3,2 3,4	1,84 1,84 2,59 3,66 3,50 2,33 5,00 2,00 0,00 0,00 0,00 0,00	1,29 1,69 1,35 1,07 1,85 1,46 2,00 2,00 1,42 1,59 1,87 1,70 1,53 1,08	15 27 30 32 28 40 24 39 27 35 25 32 15

Рис. 1, л. Илеморовская свита. Р. Тёя, у улуса Илеморова, 2-й слой с листоногими.

36 (35) Высота менее чем вдвое меньше длины створки; брюшной край выпуклый.

Pseudestheria fallax Novojilov sp. nov. Рис. 1, м. Илеморовская свита. Рч. Барык. 2-й слой с листоногими.

37 (34) Передняя высота не равна задней.

38 (41) Передняя высота больше задней. 39 (40) Передняя высота больше задней почти вдвое; переднебрюшная часть створки оттянута вперед — вниз.

Pseudestheria simplex Novojilov sp. nov. Рис. 1, н. Илеморовская свита. Р. Тёя, у улуса Илеморова, 4-й слой с листоногими.

40 (39) Передняя высота больше задней незначительно; брюшной край оттянут вниз.

Pseudestheria pogrebovi (Lutkevich)

— Estheria pogrebovi: Люткевич, 1941, табл. 1, фиг. 4.

Илеморовская свита.

41 (38) Передняя высота меньше задней; брюшной край пологий.

Pseudestheria plicata (Lutkevich)

— Estheria plicata: Люткевич, 1941, табл. 1, фиг. 10, 11.

Живетский ярус.

42 (33) Высота створки равна или почти равна длине.

Род Sphaerestheria Novojilov, 1953 Высота створки равна около ⁵/₆ ее длины; заднеспинной угол 130—140°. Sphaerestheria celsa Novojilov sp. nov. Рис. 1, о. Кохайская свита. Р. Тёя, у улуса Ойданова, 7-й слой; против г. Кохай

на р. Тёе, в 4-м слое.

Палеонтологический институт Академии наук СССР Поступнао 42 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. М. Люткевич, Ежегодн. Всеросс. палеонт. об-ва, 11 (1938). ² Е. М. Люткевич, Фауна Главн. девонского поля, 1, изд. Акад. наук, 1941. ³ Н. И. Новожилов, Тр. Палеонт. ин-та АН СССР, 48 (1953). ⁴ Н. И. Новожилов, Сборн. посвящ. акад. В. А. Обручеву, изд. АН СССР, 1953. ⁵ Н. И. Новожилов, ДАН, 91, № 4 (1953). ⁶ Н. И. Новожилов, ДАН, 91, № 5 (1953). ⁷ Н. И. Новожилов, ДАН, 92, № 4 (1953). ⁸ Р. Е. Raymond, Bull. Mus. Comparat. Zool. Harward College, 96, No. 3 (1946).

ПОПРАВКИ

В статье Н.И. Новожилова «Двустворчатые листоногие ракообразные девона Курской области», ДАН, 1953, т. XCI, № 4, стр. 947—948, допущены опечатки: 1) на стр. 948, строка 27 сверху вместо (табл. 1, фиг. 7—8) читать (рис. 1, 7, 8); на рис. 1 вместо 8 читать 9, вместо 9 читать 8; 3) в пояснении к рис. 1 в строке 3 снизу вместо: Левые читать: Правые. В другой статье: «Новый комплекс двустворчатых листоногих из девона Кара-Тау (Чимкентская обл. Казахской ССР)», ДАН, 1953, т. XCI, № 5, стр. 1207, в заглавии в скобках читать: Южноказахстанская обл.

В статье Н. И. Новожилова «Первые находки двустворчатых листоногих в острогской свите Кузбасса», ДАН, 1953, т. ХСП, \mathbb{N} 4, на стр. 828 в обозначении рис. 1 для средней фигуры нижнего ряда вместо e читать s и s поменять местами с s.

Доклады Академии Наук СССР 1954. Том XCV, № 1

ЦИТОЛОГИЯ

О. А. ВАСИЛЕВА

ИЗМЕНЕНИЕ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ В ХОДЕ ОПЛОДОТВОРЕНИЯ У ГОРОХА

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 11 І 1954)

В настоящее время можно считать твердо установленным участие рибонуклеиновой (РНК) и дезоксирибонуклеиновой (ДНК) кислот при синтезе белка в животных и растительных организмах (13, 9, 8, 3, 20, 19). Проблема синтеза нуклеиновых кислот в ходе эмбрионального развития интересовала многих авторов, но полученные результаты все еще про-

тиворечивы и не дают ясного представления о путях синтеза.

В последнее время на ряде животных объектов было показано (14, 16, 7), что в процессе оплодотворения и эмбрионального развития организма нуклеиновые кислоты тратятся при синтезе белка и в свою очередь могут синтезироваться живым веществом. Вопросу о путях синтеза нуклеиновых кислот у растений в процессе оплодотворения и посвящена настоящая работа. Попутно в ней выясняются некоторые стороны процесса оплодотворения.

Материал и методика

Исследования проводились на горохе сорта Московской 116. Для исследования изменений неоплодотворенного зародышевого мешка в связи с его старением цветки кастрировались в состоянии зеленого бутона. В этом случае завязи фиксировались сразу и через 2, 5, 8 дней послекастрации. Для изучения процессов, разыгрывающихся в оплодотворенном зародышевом мешке, завязи цветков, не подвергавшихся кастрации, фиксировались через 8, 12, 24, 48, 72, 96, 120 и 144 час. после начала цветения. В качестве фиксаторов были использованы жидкость Карнуа, смесь формалина, уксусной кислоты и спирта, а также 96° спирт. Заливка проводилась в парафин. Срезы толщиной 10—12 µ обрабатывались по Фельгену с подкраской лихтгрюном для обнаруживания ДНК и метиловым зеленым с пиронином для выявления РНК. Часть препаратов обрабатывалась по Браше (модификация Роскина). После такой обработки наблюдалась только окраска ядерного материала метиловым зеленым.

Результаты исследований

А. Содержание нуклеиновых кислот в зародышевом мешке до оплодотворения. Зародышевый мешок до оплодотворения окрашивается пиронином в красный цвет. В половом аппарате и полярных ядрах РНК больше, чем в клетках интегумента семяпочки. По мере старения яйцеклетки наблюдаются отчетливые изменения в содержании ДНК. Так, ядро молодой яйцеклетки не дает реакции Фельгена (рис. 1), т. е. оно является лининовым по терминологии О. Б. Лепешинской. Как известно, это характерно для ядер молодых клеток. На материале, фиксированном через 2 дня после кастрации, в ядре яйцеклетки отчетливо видны глыбки ДНК, количество которых возрастает по мере старения яйцеклетки (рис. 2). Вместе с тем полярные ядра остаются всегда ахроматиновыми, а ядра синергидхроматиновыми.

Картину распределения ДНК в ядре яйцеклетки, существующую до оплодотворения, некоторые авторы, например В. Е. Козлов, толкуют как

картину ассимиляции спермия. По Козлову, спермий после вхождения в ядро образует бусовидную нить. На самом деле структуры, описываемые под этим названием, соответствуют глыбкам ДНК, содержащейся в ядре яйцеклетки еще до оплодотворения. Нарастание количества ДНК в ядре яйцеклетки по мере ее старения можно связать с генетическими дан-

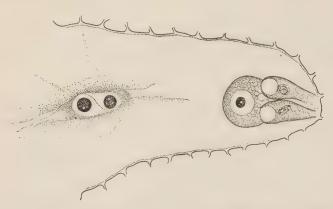


Рис. 1. Зародышевый мешок. Молодая яйцеклетка. Ядро яйцеклетки и полярные ядра ахроматиновые. Ядра синергид хроматиновые. Окраска метилгрюн-пиронином. Ок. \times 7, об. им. 90

ными (18, 6, 2, 5), согласно которым возсостояние растное яйцеклетки при скрещивании сказывается на результатах оплодотворения. Конечно, процесс оплодотворения обусловливается многими факторами, но, вероятно, отсутствие или присутствие ДНК в ядре яйцеклетки имеет значение в процессе обоюдной ассимиляции гамет.

Б. Изменения н у к л е и новых

кислот в процессе оплодотворения. В пыльцевом зерне обнаружена базофилия не только в плазме, но и в спермиях. При прорастании пыльцевых трубок в столбик пестика и полость завязи наблюдается неравномерное распределение РНК, по содержание ее не изменяется

После вхождения пыльцевой грубки в зародышевый мешок ее плазма окрашивается интенсивнее. Этот факт показывает, что обмен веществ пыльцевой трубки в зародышевом мешке усиливается. Изменений содержания ДНК в ходе прорастания пыльцевых трубок отметить не удалось.

После того как совершилось оплодотворение, количество РНК начинает возрастать в плазме яйцеклетки и
в области полярных ядер.
Содержание РНК достигает
максимума в метафазе первого дробления зиготы и
эндосперма. Этот факт, а
также наблюдение Левинсона
и Канарской (12) не подтверждают данных Браще о

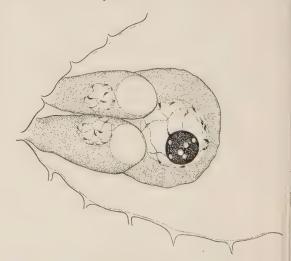


Рис. 2. Зародышевый мешок. Старая яйцеклетка Ядро яйцеклетки и ядра синергид хроматиновые Окраска по Фельгену. Ок. х 15, об. им. 90

том, что содержание РНК в метафазе снижается. ДНК в спермах в ходе оплодотворения постепенно уменьшается и, наконец, исчезает; одновременно с этим нарастает содержание РНК, главным образом в образующемся ядрышке. При оплодотворении яйцеклетки и вторичного ядра одним спермием образуется одно дополнительное ядрышко в ядре, когда же в этом процессе участвуют два спермия, возникают два дополнительных базофильных ядрышка (рис. 3).

Увеличение РНК в ядре яйцеклетки и вторичном ядре при полиспермии, вероятно, сказывается в ускорении обмена веществ зиготы и эндосперма, а следовательно, и их жизненности. Непосредственно после окончания оплодотворения первое ядро эндосперма представляется линино-

вым, а ядро зиготы. в зависимости от возрастного состояния яйцеклетки, ахроматиновым или слабо хроматиновым. В профазе первого дробления зиготы и эндосперма количество ДНК возрастает, повидимому, за счет происходящего в это время синтеза нуклеиновых кислот. Нало отметить, что такое нарастание ДНК идет параллельно с увеличением объема ядра. Наибольшее содержание ЛНК наблюдается в метафазе.



Рис. 3. Зародышевый мешок. При ассимиляции двух спермиев в ядре яйцеклетки появляются два дополнительных ядрышка. Добавочная пыльцевая трубка в зародышевом мешке. Окраска метилгрюн-пиронином. Ок. × 15, об. им. 90

Здесь нельзя попутно не отметить, что в уже оплодотворенном зародышевом мешке наблюдалось вхождение одной, двух и большего числа добавочных пыльцевых трубок. Махишвари (20), исходя из морганистских позиций, утверждает, что пыльцевые трубки входят в зародышевый мешок, в котором развивается эмбрион, лишь в том случае, когда яйцеклетка развивается партеногенетически. Наши данные показывают, что добавочные пыльцевые трубки могут входить в зародышевый мешок и в момент слияния мужских гамет с элементами зародышевого мешка

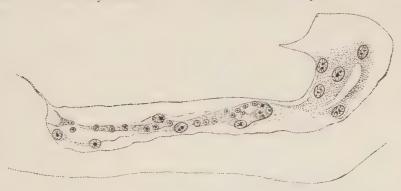


Рис. 4. Зародышевый мешок. Развивается крупный эмбрион и эндосперм 6 дней после опыления. В микропилярном конце добавочная пыльцевая трубка. Окраска метилгрюн-пиронином. Ок. \times 7, об. 20

(рис. 3). Это явление — вхождение добавочных пыльцевых трубок в зародышевый мешок — можно считать закономерным. Оно имеет место до тех пор, пока на рыльце попадает разновременно созревающая пыльца. На наших препаратах обнаружены добавочные пыльцевые трубки в зародышевом мешке через 6 дней после оплодотворения, когда эмбрион и эндосперм многоядерны, так что естественное самоопыление у гороха можно рассматривать как многократное самоопыление (рис. 4).

Эти картины можно связать, с одной стороны, с генетическими дан-

ными о наследовании признаков двух и нескольких отцовских форм (17, 1, 11), а с другой,— с повышением жизненности в процессе оплодотворения. Т. Д. Лысенко считает, что «путем объединения ядер половых клеток в одно ядро создается разнокачественность живого тела» (14). Мы считаем, что жизненность может повышаться и в результате ассимиляции как яйцеклеткой, так и зиготой и эмбрионом содержимого добавочных пыльцевых трубок как живого вещества. Биологическая роль большого количества пыльцы, которое производится организмом, заключается не только в обеспечении потомства, но и в сохранении и усилении жизненности организма, и это, вероятно, имеет особенно большое значение для самоопылителей.

В. Изменение нуклеиновых кислот в процессе развития эмбриона и эндосперма. При построении ядер в зародыше и эндосперме нуклеиновые кислоты почти нацело исчезают: ядра не окрашиваются пиронином, а ДНК обнаруживается в незначительном количестве в распыленном состоянии. В интеркинезе у гороха не наблюдается полностью ахроматиновых ядер. В последующих профазах происходит одновременно накопление как РНК (базофильные ядрыш-

ки), так и ДНК.

У гороха на стадии двух бластомеров обнаруживается их разнокачественность. Так, верхняя клетка, лежащая ближе к микропиле, более старая, может находиться, например, в поздней профазе или метафазе, а нижняя клетка, более молодая — в состоянии ранней профазы. Разнокачественность бластомеров наблюдается и на более поздних стадиях дробления. Эти данные на растительном объекте подтверждают наблюдения О. Б. Лепешинской (13), П. В. Макарова (15) и др. на животных объектах. Они дают ключ к объяснению путей возникновения физиологической разнокачественности организма. На более поздних стадиях дробления наблюдаются и другие особенности в распределении нуклеиновых кислот. В подвеске эмбриона РНК находится в меньшем количестве, чем в нижних клетках эмбрионов. Нижние клетки эмбриона более молодые — рост у них идет интенсивнее, чем в клетках подвеска.

Следовательно, РНК и ДНК в ходе оплодотворения и эмбрионального развития гороха тратятся при синтезе белка, т. е. при формировании новых ядер и клеток, а тем самым они заново синтезируются в новообразующихся клетках из их живого вещества. Эта цикличность обнаруживается и в более поздних стадиях развития эмбриона и эндосперма. Таким образом, цикл формирования клеточного ядра и клеток в эмбриональном развитии связан с циклом нуклеиновых кислот. Кроме того, нарастание РНК и ДНК в ходе эмбрионального развития у гороха происходит одновременно, что говорит о самостоятельных путях их синтеза.

Выражаю глубокую благодарность проф. Н. В. Турбину и проф.

П. В. Макарову за руководство работой.

Сельскохозяйственная академия им. Г. Димитрова София, Болгария

Поступило 13 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Авакян, М. Ястреб, Агробиология, **5** (1948). ² Я. С. Айзенштат, Тр. по прикл. бот., ген. и сел., **28**, в. 2 (1950). ³ А. Н. Белозерский, Совещ. по белку, 1940; Микробиология, в. 2 (1948). ⁴ Ж. Браше, Усп. совр. биол., **29**, 1 (1950). ⁵ И. Б. Высокоостровская, Вестн. Лен. ун-та, **1** (1953). ⁶ А. М. Горобец, там же, **10** (1953). ⁷ Е. В. Зыбина, ДАН, **88**, № 5 (1953). ⁸ Л. Иванов, О превращ. фосф. в раст., 1905. ⁹ Б. В. Кедровский, Усп. совр. биол., **3**, 1 (1951). ¹⁰ В. Е. Козлов, ДАН, **81**, № 2 (1951). ¹¹ М. М. Лебедев, Уч. зап. ЛГУ, 139 (1951). ¹² Л. Б. Левинсон и З. П. Канарская, ДАН, **58**, № 9, 2067 (1947). ¹³ О. Б. Лепешинская, Развитие жизненных процессов в доклеточном периоде, изд. АН СССР, 1952. ¹⁴ Т. Д. Лысенко, Агробиология, 5 (1952). ¹⁵ П. В. Макаров, Изв. АН СССР, сер. биол., № 1 (1953). ¹⁶ Л. И. Павлова, Автореферат диссерт., 1952. ¹⁷ Н. В. Турбин, Е. Н. Богданова, Агробиология, 1 (1948). ¹⁸ Н. В. Турбин, Бот. журн., № 6 (1952). ¹⁹ Т. Саѕрегѕѕоп, Сеll Growth and Cell Fonct., 1950. ²⁰ Р. Маһеѕһ-wari, V. Narayanaswami, J. Linn. Soc. (Zool.), 43, 355 (1952).

ЦИТОЛОГИЯ

А. И. ИЛЬИНА

О ВЗАИМООТНОШЕНИЯХ МЕЖДУ ЗАРОДЫШЕМ И ЭНДОСПЕРМОМ НА РАННИХ ФАЗАХ ФОРМИРОВАНИЯ СЕМЕНИ МАСЛИЧНОГО ЛЬНА

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 29 XII 1953)

В начальные моменты формирования семени масличного льна происходят морфологическая и биологическая перестройка зародыша и эндосперма и накопление запасных питательных веществ. С начала массового прорастания пыльцевых клеток на рыльцах пестика происходит энергичное разрастание завязи, из которой через несколько дней после оплодотворения образуется довольно крупная, сформированная коробочка. Зародыш в это время обнаруживается с трудом. Он микроскопически

мал и имеет вид зеленого шарика, прикрепляющегося при помощи подвеска к стенкам

зародышевого мешка.

Известно, что хлоропласты в условиях относительной темноты не фотосинтезируют, а выполняют другие функции (1-3). Очевидно, хлоропласты зародыша масличного льна также выполняют какую-то вспомогательную роль в обмене веществ между материнским организмом и зародышем, связанную с передвижением питательных веществ к зародышу и проявляющуюся в гидролитической и полимеризационной деятельности.

В течение 10—12 дней после оплодотворения зародыш оказывается недифференцированным и сохраняет

Рис. 1. Продольный разрез створки молодой коробочки масличного льна сорта Уджан 5296 в области перегородки. Полоска тонкостенной паренхимы (а), место будущего разрыва створок коробочек среди механической ткани (б). Клетки паренхимы (в), заполненные плазмой и крахмальными зернами

микроскопические размеры, в то время как ткапи завязи, семяпочки п ее покровов, а также эндосперма сильно разрастаются и обогащаются плазмой и запасными питательными веществами (см. рис. 1).

Замедленный рост зародыша создает неблагоприятные условия для обмена веществ между зародышем и материпским организмом, так как

связь ограничена клетками подвеска.

Позднее зародыш приобретает грушевидную форму (см. рис. 2); в нем обнаруживаются зародышевый корень, пара листочков и копус нарастания стебля. Зародыш еще не окружен тканями эндосперма, несмотря

167

на мощное разрастание их. В непосредственной близости к зародыщу находятся только живые клетки эндосперма, граничащие с клетками подвеска. Это единственно возможный путь питания зародыша.

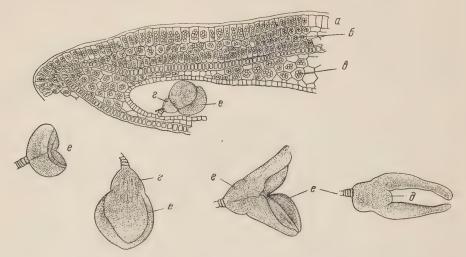


Рис. 2. Продольный разрез імолодого семени масличного льна сорта Уджан 5296 в начале молодой зрелости через 10-12 дней после оплодотворения. Клетки эпидермиса (a), формирующейся семенной кожуры (s) и эндосперма (δ) , заполненные крахмалом. Морфологически обособившиеся органы зародыша: зародышевые корешок (z) и стебелек (∂) , семядоли (e)

Описанные изменения, происходящие в тканях завязи семяпочки и зародыша, соответствуют состоянию начала молочной спелости и могут быть рассматриваемы как первая фаза формирования семени. Наиболее

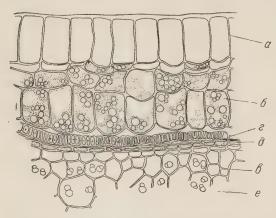


Рис. 3. Продольный разрез через семенную кожуру и эндосперм семени масличного льна сорта Уджан 5296 в конце молочной спелости: a — клетки эпидермиса, свободные от крахмала; δ — клетки семенной кожуры, сохранившие небольшое количество крахмала; ϵ — алейроновые зерна, возникшие в клетках эндосперма (ϵ); ϵ — зачаточная механическая ткань семенной кожуры; ϵ — формирующийся пигментный слой, определяющий окраску семян

характерными особенностями ее являются: мощное разрастание тканей, участвующих в формировании коробочки и семени, очень замедленный рост зародыша при чрезвычайно активном и быстром разрастании тканей эндосперма, наличие хлоропластов в зародыше, а также усиленная деятельность амилопластов, способствующая обильному накоплению крахмала.

В конце молочной спелости эндосперм мощно разрастается и окружает зародыш. Создаются условия для обмена веществ между зародышем и материнским организмом через клетки эндосперма. Амилолитическая деятельность пластид сменяется протеолитической. Вместо крахмальных зерен

в клетках эндосперма и зародыша возникают многочисленные алейроновые зерна и жир. Количество крахмала в покровах семени сильно уменьшается, что, повидимому, объясняется потреблением его формирующимся зародышем.

Одновременно с описанными изменениями, совпадающими с началом восковой спелости семени масличного льна, наступают изменения в темпах роста зародыша. Он сильно увеличивается в размерах и в течение 1—2 дней оказывается полностью окруженным эндоспермом (рис. 3).

Наряду с количественными изменениями происходят и качественные преобразования. Особое внимание привлекает то обстоятельство, что скачок в росте зародыша сопровождается разрушением его хлоропластов. Проведенные исследования заставляют предполагать, что разрушением

хлоропластов зародыша связано с изменением обмена веществ. В результате разрастания эндосперма зародыш оказывается тесно связанным при помощи массивного эндосперма с материнским организмом. Создаются условия для перехода вещества клеток родительского организма в зародыш и для обмена веществ между ними.

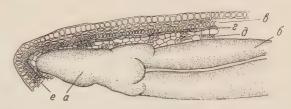


Рис. 4. Продольный разрез семени масличного льна сорта Уджан 5296 в период восковой зрелости. a — корешок зародыша и семядоли (δ), выполняющие значительную часть полости семени; ϵ —клетки семянной кожуры, потерявшие крахмал и плазму; ϵ — пигментный слой; ϵ — эндосперм

Разрастающийся зародыш ассимилирует не только запасные питательные вещества, но и вещество клеток эндосперма, семенной оболочки, створок коробочек. Таким образом, последующее мощное разрастание зародыша сопровождается полным омертвением клеток эндосперма, семенной оболочки (рис. 4), створок коробочки. Поглощение вещества клеток семяпочки эндосперма совпадает (а может быть, является причиной) с энергичным

ростом зародыша после длительного, замедленного роста.

Разрушение вегетативных клеток завязей цветка, семяпочки и эндосперма в процессе формирования семени является общеизвестным фактом. В дальнейшем очень важно выяснить, какими качествами обладают продукты разрушения этих клеток и тканей, так как материалом для развития клетки могут быть (4) не любые продукты разрушения ее, а лишь такие, которые содержат жизнеспособный пластический белок, вещество, приобретающее в определенных условиях жизненность,— неклеточное живое вещество. Последнее должно обладать более или менее простым биологическим обменом, способностью развиваться, образуя более высоко организованные формы жизни, что свойственно стадийно молодому живому веществу.

Всесоюзный научно-исследовательский институт масличных культур

Поступило 3 VIII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Г. Александров, М. С. Яковлев, Л. С. Климочкина, Бот. журн., **32**, № 4 (1947). ² В. Г. Александров, Бот. журн., **35**, № 5 (1950). ³ В. Г. Александров, О. Г. Александрова, Тр. БИН АН СССР, сер. VII, в. 3 (1950). ⁴ О. Б. Лепешинская, В. Т. Крюков, Изв. АН СССР, сер. биол., № 3 (1953). ⁵ М. Д. Иоффе, ДАН, **82**, № 3 (1952). ⁶ А. И. Ильина, Особенности формирования семени подсолнечника и масличного льна, Научный отчет ВНИИМК, Краснодар, 1953.



ГИСТОЛОГИЯ

Л. С. ГОЛЬДИН и Я. Ю. КОМИССАРЧИК

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ГИСТОЛОГИЧЕСКИХ СРЕЗОВ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 16 XI 1953)

За последние 15 лет большое число исследований было предпринято для того, чтобы внедрить электронную микроскопию в область гистологии и гистопатологии. Наибольшие трудности представляло получение достаточно тонких срезов или слоев ткани толщиной примерно в 0,1 р которые можно было бы просмотреть в электронном микроскопе. Для этой цели был предложен ряд методов. Достаточно упомянуть метод клиновидных срезов (1,2,8), метод скоростной резки (4,6), метод эксплантатов (5). Были предложены также ножи из материалов более твердых и мелкозернистых, чем сталь, таких, как стекло, кварц и другие

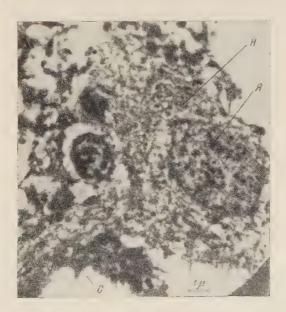


Рис. 1

твердые минералы (7). Наконец, стали применять комбинированные двойные (целлоидин-парафиновые), тройные и более сложные заливки для повышения твердости (прочности) материала ((3) и др.), что давало возможность получать более тонкие срезы, причем до заливки в парафии материал пропитывался 10—12% раствором целлоидина и другими веществами. Все эти методы, насколько можно судить по доступной литера-

туре, не дали пока результатов, которые можно было признать вполне

удовлетворительными.

Комбинированную целлоидин-парафиновую заливку в настоящее время следует признать наилучшей для получения срезов, предназначенных для электронной микроскопии. Эту заливку мы применяли начиная с 1947 г., однако мы считали, что количество целлоидина в тканях не должно быть велико, так как большие количества целлоидина делают ткани слишком твердыми и хрупкими, что затрудняет резку. Кроме того, этим затрудняется интерпретация и затушевываются тончайшие структурные элементы ткани. Поэтому мы в основном пользуемся 2% раствором целлоидина. Более густые растворы (4 и 8%) мы применяем для вспомогательных целей.



Рис. 2

Разрабатывая вопросы методики приготовления препаратов для целей электронной микроскопии, мы пришли к выводу, что главной причиной неудач при изготовлении достаточно тонких просматриваемых срезов является их сминание при резке, обусловленное размягчением и расплавлением парафина в слое, имеющем некоторую небольшую толщину, что происходит вследствие огромного давления режущего края ножа на препарат. Это не имеет существенного значения при резке препаратов обычной толщины, применяемых в светооптической гистологии, так как на более толстых срезах слой сминания относительно невелик в сравнении с остальным остающимся неповрежденным слоем. Между тем при изготовлении тончайших срезов для электронной микроскопии вся толица среза оказывается вовлеченной в процесс расплавления.

Для того чтобы устранить разрушающее действие лезвия ножа на срез, мы решили применить при резке охлаждение ножа, которое было предложено Шультц-Браунсом (9) для других целей. Мы полагали, что охлажденное лезвие врезаясь в препарат, будет препятствовать расплавлению парафина и тем самым можно будет избежать сминания срезов.

Это наше предположение оправдалось.

Охлаждение ножа мы решили производить при помощи охлаждающей насадки, предложенной Цетреусом (10). Модель такой насадки для наших целей разработана Я. Ю. Комиссарчиком. Углекислый снег мы набирали из обычного баллона для углекислоты в полотняный мешочек, из которого пересыпали его в насадку, после чего последнюю надевали на микротомный нож. Через несколько минут нож охлаждается и можно начать резку. Микротом устанавливается на минимальную микроподачу в 1 р., затем быстро производится несколько срезов подряд, исходя из того, что при такой установке микроподачи на пределе она, вследствие влияния мертвого хода, будет колебаться от долей микрона до 1—2 р. Из сделанных таким образом срезов мы отбираем наиболее тонкие, которые и используем для изучения. Срезы снимали с ножа при помощи тоненькой заостренной деревянной палочки и переносили их в каплю воды, наиссенную на предметное стекло, где они легко расправляются. В каждую



Рис. 3

каплю воды следует помещать несколько срезов. Затем под контролем лупы при помощи той же палочки мы помещаем нужный пам срез над сеточкой для объекта, погруженной под поверхность воды. Придерживая срез палочкой в нужном положении, отсасываем воду фильтровальной бумагой, и срез прилипает к сеточке. После просушки препарата парафин удаляют ксилолом и препарат готов для изучения.

Можно пользоваться любыми фиксирующими средствами как в жидком, так и в газообразном состоянии. Приведенные ниже снимки сделаны с препаратов, фиксированных 1 сутки в 10% формалине и затем проведенных через спирт восходящей крепости обычным способом. Затем кусочки переносились в спирт — эфир аа, 2% раствор целлоидина, ксилол, ксилол — парафин, парафин 1, парафин 2; плавкость 52—54°. Все эти операции проводятся по обычным правилам, выработанным гистологической техникой. При проведении материала через целлоидин мы рекомендуем применять три варианта для каждого случая: одни кусочки проводить только через 2% целлоидин и затем заливать в парафин; другие до заливки в парафин провести через 2 и 4% целлоидин и, наконец, третьи кусочки до заливки в парафин провести через 2, 4 и 8% целлоидин. В каждом из растворов целлоидина маленькие кусочки достаточно держать по 2—3 суток. Лучше всего режутся и наилучшие картины дают препараты, провет

денные через 2% целлоидин, но эти препараты отличаются меньшей устойчивостью против электронных лучей в сравнении с препаратами, содержащими больше целлоидина; поэтому и желательно иметь три варианта. Впрочем, третьим вариантом, в котором использован 8% раствор целлоидина, приходится пользоваться редко. Результаты, получаемые при помощи описанного метода резки, иллюстрируют снимки, приведен-

ные на рис. 1-3.

На рис. 1 приведена электронная фотография нервной клетки, на рис. 2 — глиозная клетка (астроцит) из коры мозга собаки. Рис. 3 представляет поле зрения из среза через раковую опухоль желудка человека. Использован микроскоп 9M3. Скорость электронов 40 и 50 кв. Увеличение снимков рис. 1 и 3 — $6000 \times$, снимка рис. 2 — $9000 \times$. На снимках выявлены все основные элементы клеток, известные из светооптической гистологии: ядро a, ядрышко, зерна хроматина. В протоплазме нервной клетки a видна сложная тончайшая фибриллярная сеть и зерна, которые следует рассматривать как нисслевскую зернистость. Такое же строение имеет отходящий от клетки отросток a. В глиозной клетке хорошо выделяется ядро a сложного строения с ядрышком и сравнительно узкая кайма протоплазмы a. На рис. 3 хорошо видны ядра раковых клеток, среди которых наряду с малоизмененными встречаются ядра в различной степени дезинтеграции. Протоплазма, окружающая эти ядра, обнаруживает сложное строение.

Не касаясь пока более детальной интерпретации приведенных снимков, отметим, что детали строения ткани на них выступают с такими подробностями, которое невозможно было бы обнаружить при помощи

светового микроскопа.

Ленинградский психоневую орический пиститут им. В. М. Lехтерева

Поступило 10 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Н. Верцнер, Л. С. Гольдин, Журн. общ. биол., **6** (1948). ² М. Z. Агdenne, Zs. wiss. Mikr., **56**, 8 (1939); Elektronen Übermikroskopie, 1940. ³R. F. Backer, D. C. Peace, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., **67**, No. 7, 470 (1948); Anat. Rec., **110**, 505, 531 (1951). ⁴ H. C. O'Bien, G. M. McKinley, Science, 98, 455 (1943). ⁵ A. Claude, K. Porter, E. Pickles, Cancer Research, **7**, No. 7 (1947). ⁶ E. F. Fullam, A. E. Gessler, Rev. Sci. Inst., **17**, 23 (1946). ⁷ H. Latta, J. F. Hartmann, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., **72**, No. 2, 436 (1950). ⁸ G. A. Richards, T. F. Anderson, R. T. Hance, ibid., **51**, 148 (1942). ⁹ O. Schultz-Brauns, Zs. wiss. Mikr., **48**, 2, 161 (1931). ¹⁰ O. Zethraeus, ibid., **54**, 408 (1937).

МИКРОБИОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. А. ИМШЕНЕЦКИЙ и Е. Л. РУБАН

О ХИМИЗМЕ НИТРИФИКАЦИИ

Более шестидесяти лет отделяет нас от выдающегося открытия, сделанного С. Н. Виноградским. В 1890 г. появилось его первое сообщение (1) о бактериях, вызывающих процесс нитрификации, и в последующие годы было опубликовано большое число работ, посвященных методам выделения культур, распространению, физиологии и экологии нитрифицирующих бактерий. Эти исследования обогатили наши представления с биологии бактерий, но химизм самого процесса нитрификации оставался совершенно неясным. Как происходит окисление аммиака в нитриты? Существуют ли ферментные системы, осуществляющие это окисление? Возможна ли бесклеточная нитрификация? На эти вопросы мы ответить не можем. В противоположность этому, химизм ряда других биохимических процессов, в частности некоторые брожения, изучен в достаточной мере детально.

В исследованиях, результаты которых приведены в данной статье, была сделана попытка осуществить нитрификацию при помощи фильтратов культуры Nitrosomonas, полностью освобожденных от клеток. Работа в этом направлении облегчалась тем, что нами были найдены методы получения чистых культур нитрифицирующих бактерий (2), а также способы их выращивания в больших объемах жидкости. Последнее обстоятельство давало возможность получать необходимое количество клеток

Nitrosomonas.

Методика

Выращивание Nitrosomonas производилось в больших стеклянных бутылках емкостью в 15 л. В бутылки наливалась питательная среда в количестве 3 л. Состав среды был следующий: $(NH_4)_2SO_4$ 2,0 г, K_2HPO_1 1,0 г, $MgSO_4$ 0,5 г, NaC1 2,0 г, $FeSO_4$ 0,4 г, $CaCO_3$ 0,33 г, вода дестилли-

рованная 1000,0 мл.

Через каучуковую пробку, которой закрывались бутыли, была пропущена стеклянная трубка, нижний конец которой на 3-4 мм не достигал дна бутыли. Через трубку нагнетался воздух, который аэрировал все время культуру нитрифицирующих бактерий. Культивирование бактерий производилось при 20—24° в течение 8—10 дней. В качестве посевного материала служили культуры Nitrosomonas, выросшие на среде вышеуказанного состава, налитой тонким слоем в плоскодонные конические колбы. Во время культивирования бактерий в бутыли периодически добавлялся 0,1% раствор сернокислого аммония. После окончания вырашивания содержимое бутыли фильтровалось через большую воронку Зейтца с мембранным фильтром. Осадок многократно промывался стерильной дестиллированной водой до исчезновения качественных реакций на аммиак и нитриты. Далее осадок снимался с фильтра, переносился в агатовую ступку и тщательно, в течение 30 мин., растирался с измельченным стеклом. Затем растертые клетки переносились из ступки в колбу, солержащую 10 мл стерильной водопроводной воды.

С целью получить автолиз клеток колбы выдерживались в течение 24 час. при 40°. По истечении этого срока автолизат фильтровался через воронку Зейтца с асбестовым фильтром СФ и затем в фильтрате опрецелялись аммиак и нитриты. Определение аммиака производилось отгонкой при 30° в условиях вакуума (20 мм), создаваемого водоструйным насосом. Количество нитритов в автолизате устанавливалось колориметрически после добавления реактива Грисса. В одной серии опытов фильтрат ивтолизата помещался в колбы, последние выдерживались в течение 5 дней при 30°, а затем в фильтрате автолизата снова производилось количественное определение аммиака и нитритов. В другой серии опытов к фильтрату добавлялся 0,1% раствор сернокислого аммония с таким расчетом, чтобы в фильтрат дополнительно было добавлено 10 или 20 мг NH₃ на литр. В этой серии опытов количество аммиака и нитритов в автолизате определялось непосредственно после добавления сернокислого аммония и после 5-дневной выдержки фильтрата автолизата в термостате. Отсутствие нитрифицирующих и гетеротрофных бактерий в фильтрате доказывалось путем посевов фильтратов автолизата в минеральную среду для нитрифицирующих бактерий, а также на мясопептонный бульон. Химическим анализам подвергались только стерильные фильтраты.

С целью доказать, что аммиак в условиях опыта не улетучивается, производилась отгонка аммиака из контрольной колбы, содержавшей воду и то же количество раствора сернокислого аммония, что и в опыте. Эти определения доказали, что количество аммиака в этих условиях в течение 5 дней не изменяется. В фильтрате автолизата как непосредственно после фильтрации, так и через 5 дней производилось определение общего количества азота по Кьельдалю.

Экспериментальные данные

Определение аммиака в фильтратах автолизата, полученного из клеток Nitrosomonas, показало, что непосредственно после фильтрации автолизат содержит аммиак и нитриты. В табл. 1 приведены цифры, полученные в 15 опытах. Мы видим, что в среднем после фильтрации в автолизате содержится $26,39~{\rm Mr}~N_2$ аммиака в 1 л. Через 5 дней количество

Таблица 1 Опыты с фильтратами автолизатов клеток Nitrosomonas без прибавления (NH₄)₂SO₄ (продолжительность опыта 5 суток)

NoNo	Начальн. ко $\mathbf{N}_2/$	ол-во в мг л	Конечн. ко N_2	л-во в м г /л	Уменьшилось	Образовалось	
опытов	NH ₈	NO_2	NHa	NO ₂	NH_8 в мг $N_2/$ л	NO_2 в мг $N_2/л$	
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15	31,3 20,6 2,5 13,3 14,5 23,0 23,0 37,2 0,7 45,2 42,7 0,9 89,6 48,4	1,2 0,06 0,23 0,3 0,3 0,23 0,3 2,5 0,2 1,3 0,7 0,7 0,2 0,6 3,0	28,8 12,1 0,1 8,0 8,0 0,1 0,1 1,5 21,9 0,1 26,6 0,1 0,8 3,3 0,03	2,7 0,1 0,8 0,6 0,7 0,26 0,3 3,8 0,3 1,8 1,1 1,5 1,6 3,3 3,3	2,5 8,5 2,4 5,3 6,5 22,9 22,9 1,5 6,3 0,6 18,6 50,9 0,1 86,3 48,37	1,5 0,0 0,6 0,3 0,03 0,06 0,1 1,3 0,1 0,5 0,4 1,3 1,0 0,3 0,3	
Средн.	26,39	0,94	7,43	1,4	18,49	0,54	

аммиака в фильтратах закономерно уменьшается в среднем до 7,43 мг N_2 . Абсолютные количества аммиака в различных опытах варьируют, но всюду наблюдается одна и та же общая закономерность — содержание NH_3 в фильтрате падает. Количество нитритов после 5-дневной выдержки автолизата в термостате, наоборот, возрастает с 0,9 до 1,48 (в миллиграммах N_2 в 1 л).

Таблица 2 Опыты с фильтратами автолизатов клеток Nitrosomonas с добавлением (NH₄)₂SO₄ (продолжительность опыта 5 суток)

NeNe	Добавлено		<ол-во в мг ₂/л	Конечн. ко	ОЛ-ВО В MГ 2/Л	Уменьши-	Увеличи- лось
опытов	NH _s	NH _a	NO ₂	NH ₃	NO ₂	NH ₈ B Mr N ₂	NO ₂ B Mr N ₂
1 2 3 4 5	16,0 16,0 16,0 18,0 18,0	47,7 29,8 49,3 36,9 25,5	0,33 0,33 0,21 0,30 0,40	46,2 13,2 28,0 28,8 14,0	0,8 0,78 0,64 0,37 1,30	1,50 1,66 11,3 1,9 11,5	0,47 0,45 0,43 0,07 0,90
Средн.		37,8	0,31	26,04	0,77	5,57	0,46

Во второй серии опытов к фильтрату автолизата добавлялся сернокислый аммоний. Результаты этих опытов приведены в табл. 2. В этих опытах также происходит уменьшение количества аммиака в автолизате

и нарастание нитритов. Абсолютное содержание аммиака в автолизате в результате дополнительного внесения сернокислого аммония здесь выше и вероятно поэтому его количество через 5 дней уменьшается не столь значительно, как в предыдущих опытах, где аммонийная соль не добавлялась.

Исчезновение аммиака не может быть объяснено улетучиванием, так как общее количество азота в начале и в конце опыта, как это видно из данных, приведенных в табл. 3, остается одним и

Таблица З

Количество общего азота в фильтратах автолизатов культур Nitrosomonas и гетеротрофных микроорганизмов (в мг/л)

Микроорганизмы	Нач а льн. кол-во	Конечн. кол-во
		1
Nitrosomonas *	98,35	98,86
Гетеротрофы **	100,07	100,25

^{*} Среднее из 6 опытов. ** Среднее из 4 опытов.

Таким образом, в двух сериях опытов было установлено падение количества аммиака, содержащегося в фильтрате автолизата клеток Nitrosomonas. Эти изменения в составе характерны для автолизата клеток Nitrosomonas. В качестве контроля были произведены аналогичные исследования с автолизатом клеток гетеротрофных микроорганизмов (дрожжи, микобактерии, неспороносные бактерии). Во всех случаях при выдерживании фильтратов автолизата наблюдалось не уменьшение, а значительное увеличение количества аммиака, о чем более подробно будет сообщено в дальнейшем. Обращает на себя внимание, что в фильтратах автолизата клеток Nitrosomonas количество образующихся нитритов невелико по сравнению с количеством исчезающего аммиака. Так, при уменьшении аммиака 18,9 мг (по N₂) образовалось 10,5 мг нитритов

(по N₂, см. табл. 1). Можно высказать предположение, что процесс нитрификации протекает в несколько этапов. Вначале аммиак, окисляясь под влиянием фермента, который мы предлагаем назвать аммоноксидазой, образует промежуточные продукты, возможно амины или другие азотистые соединения, которые затем окисляются до нитритов. Вполне вероятно, что отдельные этапы этого процесса осуществляются определенными ферментными системами, причем условия, необходимые для функционирования этих систем, различны. В экспериментах, описанных выше, легко осуществляется превращение аммиака в промежуточные продукты, тогда как для их дальнейшего окисления, повидимому, необходимы иные условия.

Выводы

1. Разработаны методы выращивания чистых культур Nitrosomonas в больших объемах среды, что позволило накапливать необходимое ко-

личество клеток нитрифицирующих бактерий.

2. Автолизаты клеток Nitrosomonas, профильтрованные через бактериальные фильтры, содержат аммиак и нитриты. При выдерживании стерильных, не содержащих клеток нитрифицирующих бактерий автолизатов при 30° в течение 5 дней наблюдается значительное уменьшение содержания аммиака и увеличение количества нитритов.

3. При дополнительном внесении в фильтраты автолизатов раствора сернокислого аммония и их выдерживания так же происходит падение

количества аммиака и нарастание нитритов.

4. Общее количество содержащегося в автолизатах азота за весь

срок опыта не изменяется.

5. Можно предполагать, что процесс нитрификации протекает в результате последовательных этапов окисления, осуществляемых особыми ферментными системами.

Институт микробиологии Академии наук СССР

Поступило 14 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Виноградский, Микробиология почвы, М., 1952. ² А. Имшенецкий, Е. Рубан, Микробиология, 22, 376 (1953).

Доклады Академии Наук СССР 1954. Tom XCV. № 1

ЭКОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Г. И. ПОПЛАВСКАЯ

НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ ДАННЫЕ О ЗНАЧЕНИИ ВОЛОСЯНОГО ПОКРОВА У РАСТЕНИИ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 31 XII 1953)

Опушенность растений, т. е. наличие волосков на листьях, стеблях и других их частях, является прекрасным доказательством неразрывной закономерной связи между растениями и условиями их жизни. Покров густых белых волосков, покрывающих растения, защищает его от иссушающего действия ветра и создает как бы экран, ослабляющий нагревание; вследствие этого он является, как известно, одним из приспособлений, понижающих транспирацию растений. Понижение транспирации особенно важно для растений сухих местообитаний и растений, нагреваемых солнцем в период наибольшего недостатка водоснабжения, когда транспирация растений должна быть понижена до минимума (1-3, 5, 6-9, 11, 12).

К. А. Тимирязев сравнивает волосяной покров растений с лесными опушками и живыми изгородями, защищающими от иссушающего действия ветра. Тимирязев (12) писал: «Оказывается, что растение давно пользуется этим приемом и если осуществляет его в микроскопических размерах, то зато на широкую ногу. Поверхность листьев у растений сухих климатов или подвергающихся сильной инсоляции нередко бывает покрыта волосками, при наблюдении в микроскоп — густой зарослью, целым лесом волосков, под защитой которого схоронились отверстия устьиц». Однако волосяной покров растений имеет еще и другое экологическое значение, а именно -- он дает возможность значительно пони-

зить влажность листьев, а следовательно, и потребность в воде.

При изучении дневного содержания воды в листьях * грудницы мохнатой (Linosyris villosa), стебли и листья которой покрыты густым волосяным покровом, и грудницы обыкновенной (L. vulgaris) с голыми листьями выяснилось, что опушенные листья L. villosa содержали значительно меньше воды, чем голые листья L. vulgaris, хотя оба вида произрастали в одном и том же растительном сообществе **. Наблюдения велись в Теллермановском опытном лесничестве Института леса АН СССР на юге Воронежской обл. в 1949 г. при содействии Института географии Московского государственного университета.

Содержание воды в листьях грудницы мохнатой и грудницы обыкновенной изучалось на солонцовых полянах Белой и Шургинской. На этих

полянах вследствие солонцеватости почвы лес отсутствует.

На Белой поляне наблюдения велись в сообществе с Festuca sulcata и Statice tomentella. На Шургинской поляне наблюдения проводились в

работе.

12*

^{*} Изучение дневного содержания воды в листьях растений производилось обычным методом взвешивания. Опыты велись непосредственно в природе, в условиях произрастания исследуемых растений.

** В исследовании принимали участие Л. Лыскович, Л. Сысоева, С. Лариков
и З. Шкуратенко. Этим лицам выражаю глубокую благодарность за помощь в

сообществе с F. sulcata и Artemisia austriaca. Почва на обеих полянах: представляет столбчатый солонец. Местами выделялись пятна коркового солонца с ассоциацией из Linosyris villosa, Echinopsilon sedoides и др.

На Белой поляне травяной покров очень густой и состоял из Festucal sulcata (сор. ₃), Poa pratensis (сор. ₁), Linosyris villosa (сор. ₁), Statice tomentella (сор. ₂), Sempervivum ruthenicum (sp.), Sedum maximum (sp.), Silaus Besseri (sp.), Agropyrum repens (sol.), Achillea millefolium (sol.), Potentilla argentea (sol.), Filipendula hexapetala (sol.), Veronical spicata (sol.), Artemisia pontica (sol.), Inula Britanica (sol.) и др.

Травяной покров на Шургинской поляне состоял из Festuca sulcatar (сор.2), Silaus Besseri (sp.). Linosyris vulgaris (sp.), Statice tomentellar (sp.), Artemisia austriaca (sp.), A. pontica (sp.), Poa pratensis (sol.), Achillea millefolium (sol.), Potentilla argentea (sol.), Linosyris villosa

(sol.) и др.

Среди перечисленных 16 видов, произрастающих на вышеописанных солонцовых полянах, имеется 3 вида суккулентного характера, т. е. растений с листьями мясистыми в той или иной степени (Statice, Sempervivum Sedum), и 4 вида, листья которых опушены (Linosyris villosa, Artemisia austriaca, A. pontica, Potentilla argentea). Таким образом, среди:

Таблица 1

				Соде	ержание воды в	0/0 OT			
Дата	Время на-	T-pa	Дефи¬ит		сух.	веса			
наблюдения	блюден и я в час.	воздуха в • С	влажности воздуха в %	сыр. веса	листьев с волосками	листье в без волосков			
	L		villosa (стые)				
		Соло	нкиовая полян	на Белая					
4 VI	9 11 13 15 17	23,0 25,0 25,5 27,5	14,9 16,9 17,1 19,2	46,4 46,3 45,0 46,2 47,2	87,2 86,3 82,1 86,3 84,5	96,6 96,6 91,4 95,9 94,0			
9 VI	8 10 12 14 16 18	23,5 25,5 29,5 30,0 31,5 29,5	10,8 11,4 19,7 13,1 22,2 6,2	39,8 42,8 40,7 41,6 42,7 42,2	61,2 74,9 63,7 71,4 76,2 72,9	71,1 78,8 76,2 79,5 82,7 78,0			
Linosyris vulgaris (листья голые)									
		Соло	нцовая полян	на Белая					
20 VI	8 10 12 14 16 18	30,5 33,0 30,5 30,5 24,0	17,7 25,9 17,2 15,6 8,3	64,0 65,9 65,5 65,4 61,6 66,1		189 193 191 189 163 195			
		Солонц	овая поляна	Шургинская					
8 VII	8 10 12 14 16 18	25,5 28,5 30,0 27,5 28,5 25,0	10,8 15,9 18,7 12,3 13,7 9,8	64,2 65,0 63,0 63,9 64,5 65,0		180 186 172 178 180 189			

растений, произрастающих на солонцовых полянах, находится довольно

большой процент опушенных видов (25%).

Микроклимат (фитоклимат) травяного покрова солонцовых полян, в силу отсутствия на них древесной растительности, характеризуется высокими температурами, сравнительно большим дефицитом влажности воздуха и значительными колебаниями влажности воздуха. Температура воздуха во все дни наблюдений колебалась между 23 и 33°. На Белой поляне 20 VI наибольший дефицит влажности был равен 26%, а наименьший вечером 8,3%. Данные дневного содержания воды в листьях L. villosa и L. vulgaris, а также элементы микроклимата, отмеченные в дни наблюдений, приведены в табл. 1.

Для определения сухого веса волосков L. villosa с более чем 100 листьев был снят верхний и нижний эпидермис. Выяснено, что сухой вес волосков был равен в среднем 10% сухого веса целых листьев.

Из табл. 1 видно, что у L. villosa с сильно опушенными листьями дневное содержание воды в листьях было значительно меньше, чем у L. vulgaris, имеющей голые листья: у L. vulgaris дневное содержание воды в листьях колебалось в пределах 163—195% от сухого веса, или 61-66% от сырого веса, тогда как у L. villosa содержание воды равно 61-87%, а за вычетом сухого веса волосков 71-96%, или 39-46% от сырого веса. Хотя наблюдения производились неодновременно, однако, данные для Белой поляны получены при очень близких условиях погоды в течение двух первых декад июня, т. е. в течение однородного и короткого промежутка времени, в одном и том же сообществе, только для Шульгинской поляны данные получены 8 VII.

Если же принять среднее дневное содержание воды в листьях L. vulgaris, отмеченное 20 VI, за 100%, то для L. villosa получим содержание воды 4 VI 36%, а 9 VI 37%, т. е. содержание воды в листьях L. villosa

значительно меньше, чем в листьях L. vulgaris.

На Белой поляне влажность листьев изучалась еще у Silaus Besseri и у Statice tomentella. Не приводя эдесь всех полученных данных, отмечу только, что оба эти вида имели воды в листьях больше, чем L. villosa,

а именно, 164—188 % на сухой вес, или 62—64 % на сырой вес.

Влажность листьев, найденная нами для L. villosa, наиболее близка к влажности листьев пушистой Veronica incana в Троицком заповеднике, исследованной Π . А. Генкелем (10). Так, среднее содержание воды у V. incana в первой половине августа было 44,5—47,4 % на сырой вес,

т. е. то же, что у L. villosa.

L. villosa растет в Теллермановском лесничестве на засоленных почвах, а в степях, например в районе Деркульской полезащитной опытной станции (Ворошиловская обл.), на физически сухих сбитых выгонах (13). Е. М. Лавренко (4) отмечает, что L. villosa является настоящим галофитом, т. е. солончаковым растением, а L. vulgaris — факультативным галофитом.

Следовательно, можно сделать заключение, что пониженная влажность листьев у опушенного растения L. villosa является одной из эколого-физиологических его особенностей, выработавшейся у данного растения на физически и физиологически сухих местообитаниях. Густой волосяной покров дает возможность растениям на сухих местообитаниях иметь мало воды в листьях.

> Поступило 25 XII 1953

ШИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. А. Келлер, Тр. Оп. бот. станции им. Келлера (1929). ² Л. А. Иванов, Анатомия растений, 1935. ⁸ Л. А. Иванов, А. А. Силина, Ю. Л. Цельникер, Бот. журн., **37**, в. 2, 113 (1952). ⁴ Е. М. Лавренко, Растительность СССР, **2**, 1940. ⁶ Е. М. Алексев, Водный режим растений, 1948. ⁶ Г. И. Поплавская, Экология растений, 1948. ⁷ Г. И. Поплавская, ДАН, **53**, № 8 (1947). ⁸ Г. И.

Поплавская, ДАН, 85, № 5, 1165 (1952). 9 Г.И. Поплавская, Бот. журн., 38, в. 3, 350 (1953). 10 П. А. Генкель, Тр. Ин-та физиол-раст. АН СССР, 5, в. 1 (1946). 11 Н. А. Максимов, Избр. раб., 1, 1952. 12 К. А. Тимирязев, Соч., 3, 1937. 13 А. А. Горшкова, А. М. Семенова-Тяньшанская, Бот. журн., 37, в. 5 (1952).

ЭКОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

И. Д. ЮРКЕВИЧ

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ РАСПРОСТРАНЕНИЯ РАННЕЙ И ПОЗДНЕЙ ФОРМ ДУБА ЧЕРЕШЧАТОГО ПО ТИПАМ ЛЕСА В БССР

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым З І 1954)

Разнообразие формового состава дуба черешчатого (Q. robur L.) было отмечено свыше ста лет назад. Особое внимание исследователей было обращено на рано и поздно распускающиеся формы (1, 3-9, 11, 12), которые впервые были описаны в 1858 г. В. М. Черняевым (13) в лесах

Украины.

Необходимо отметить, что почти все исследования форм дуба черешчатого производились в лесостепной и степной зонах, где было в основном установлено, что ранний дуб занимает более повышенные элементы рельефа и ровные плато, а поздний - пониженные (подножия склонов, овраги). Однако исследования, проведенные в лесах БССР (лесная зона), показали иное распределение ранней и поздней форм дуба черешчатого в зависимости от рельефа и типов леса (2, 10, 14).

На основании исследований в южной части БССР (в грабовых дубравах), выполненных в 1950 г. при участии Н. Д. Абрамовой (см. табл. 1), устанавливается, что повышенные элементы рельефа с дерново-подзолистыми песчаными и супесчаными почвами (дубняки сосново-орляковые, дубняки грабово-орляковые) занимают, главным образом, дуб поздно-

распускающийся (93--98%).

Поздняя форма дуба черешчатого также преобладает на блюдцах, лощинах и западинах, представленных дерново-подзолисто-болотистыми почвами с застойными в весенний и осенний период водами (дубняки злаковые), но здесь уже примешивается в среднем 20% ранней формы

дуба.

В наиболее пониженных элементах рельефа (склоны к ольшаникам), на богатых дерново-подзолистых супесчано-суглинистых и перегнойнокарбонатных почвах с проточными водами (дубняки грабово-снытевые, дубняки грабово-ясеневые с черной ольхой) господствует дуб рачней формы (82-99%).

На свежих дерново-подзолистых супесчаных почвах, занимающих по рельефу среднее положение (дубняки грабово-кисличные), произрастают вместе обе формы дуба черешчатого, с преобладанием чаще всего ран-

него дуба.

Распределение форм дуба черешчатого в зоне елово-грабовых дубрав (центральная часть БССР) в зависимости от рельефа и типов леса укладывается в ту же закономерность, что и в грабовых дубравах (см. табл. 2), но здесь в среднем увеличивается распространение ранней формы дуба.

В северной же части БССР в зоне еловых дубрав уже нет той закономерности в распространении ранней и поздней форм дуба черешчатого, которая была охарактеризована нами выше для грабовых и елово-грабовых дубрав. Исследования, проведенные в Полоцкой обл. при участии А. Т. Сидоренко (см. табл. 3), показали, что в еловых дубравах, иногда встречающихся небольшими участочками в северной части БССР, во всех типах леса преобладает дуб ранней формы (90—98%), а поздняя форма, как наиболее теплолюбивая (южная), имеется только в качестве небольшой примеси в составе древостоя (2—10%).

Таким образом, в южной и средней частях БССР имеется обратное соотношение в распределении ранней и поздней формы дуба черешчатого в зависимости от рельефа и почвенно-грунтовых условий по сравнению

с лесостепной зоной СССР.

Таблица 1

Распространение ранней и поздней форм в елово-грабовых дубравах БССР (в %)

Таблица 2

Распространение ранней и поздней форм в грабовых дубравах БССР (в %)

Типы дубняка	Ранняя форм а	Поздняя форма	Bcero	Типы дубняка	форма	Поздняя форма	Всего
Сосново-орляковый Грабово-орляковый Злаковый (блюдцевый)	20 58 82 99	98 93 80 42 18 1	100 100 100 100 100 100	Елово-грабово-чер- ничный (орл.)	12 36 70 85 100	88 64 30 15	100 100 100 100

Поэтому нельзя считать эти одноименные формы, произрастающие в лесостепи и в лесной зоне (БССР), вполне идентичными. Иное сочетание климатических и почвенно-грунтовых условий изменяет эколого-биологические свойства ранней и поздней форм дуба.

В связи с тем, что рано и поздно распускающиеся формы дуба черешчатого на протяжении своего большого географического ареала имеют

Таблица 3

Распространение ранней и поздней форм в еловых дубравах БССР (в %)

Типы дубняка	ранняя форма	Поздняя форма	Всего
Елово-черничный Елово-злаковый Елово-кисличный Елово-пойменный	98	2	100
	99	1	100
	90	10	100
	98	2	100

различное распределение в зависимости от рельефа и почвенно-грунтовых условий (нередко эти формы меняются местами), а также что они часто растут вместе, В. Н. Сукачев (11) не считает их строго приуроченными к определенным условиям местопроизрастания.

В целом для всего географического ареала дуба черешчатого этот вывод В. Н. Сукачева является вполне правильным, но если приурочить изучение ранней и поздней форм дуба черешчатого к отдельным лесорастительным районам, то, как было показано выше, могут быть

установлены для этих районов частные закономерности, которые имеют большое лесохозяйственное значение.

Выявившиеся в условиях БССР иные, чем в дубравах лесостепи, эколого-биологические особенности ранней и поздней форм дуба черешчатого говорят о необходимости пересмотра рекомендаций, сделанных для лесостепных условий, но без критического анализа и проверки предлагавшихся некоторыми авторами для БССР (лесная зона).

Очевидно, что если для лесостепных условий рекомендуется дуб поздний разводить на понижениях и более богатых и влажных почвах, то в условиях южной и средней части БССР (грабовые и елово-грабовые дубравы) эту форму дуба необходимо разводить на более повышенных местах с менее богатыми суховатыми почвами (дубняки сосново-орляковые, дубняки грабово-орляковые), а также в блюдцах и лощинах на супесчаных дерново-подзолисто-болотистых почвах с застойными водами (дубняки осоково-злаковые, дубняки елово-злаковые). Здесь следует заметить, что жолуди даже одной поздней формы дуба черешчатого, собранные в дубравах грабово-орляковых, не рекомендуется высевать в дубравах осоково-злаковых; наоборот они должны быть использованы в соответствии с условиями местопроизрастания их материнского древостоя.

Если для лесостепных условий дуб ранний рекомендуется разводить на более повышенных элементах рельефа и сухих почвах, то в условиях БССР (южная и средняя часть) эту форму, в соответствии с ее местными экологическими и биологическими особенностями, необходимо разводить в понижениях на богатых супесчано-суглинистых, а также на перегнойно-карбонатных влажных и сырых почвах с проточными водами (дубняки

грабово-снытевые, дубняки грабово-ясеневые с черной ольхой).

По исследованиям в БССР, проведенным под нашим руководством В. И. Саутиным (10), культуры дуба раннего, созданные в условиях произрастания поздней формы дуба (дубняки грабово-орляковые), дают в 13-летнем возрасте значительное понижение прироста по высоте в сравнении с культурами дуба поздней формы, заложенными в этих же условиях (43%). На богатых и влажных почвах (дубняки грабово-ясеневые) культуры поздней формы дуба черешчатого отстают в росте и развитии от культур ранней формы (по высоте в 13-летнем возрасте на 45%).

Выявленные особенности ранней и поздней форм дуба черешчатого убедительно говорят о том, что сбор жолудей и использование их для лесокультурных целей необходимо производить по лесорастительным районам с учетом типов леса и особенностей форм дуба черешчатого, что позволит значительно повысить устойчивость и производительность куль-

тур дуба.

Институт леса Академии наук БССР Поступило 9 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 В. Е. Вихров, Е. И. Енькова, Тр. Ин-та леса АН СССР, 9 (1953).
2 А. Я. Губанов, Сборн. научн. труд. Ин-та леса АН БССР, 1952. 3 Е. И. Енькова, Лес и степь, 8 (1950). 4 П. Н. Кобранов, Селекция дуба, М., 1925. 5 С.З. Курдиани, О поздно- и ранораспускающихся формах дуба, 1945. 6 А. С. Мачинский, Сборн. Лесоведение и лесоводство, в. 4 (1927). 7 Н. О. Михайлов, Лесопром. вестник (1899). В П. С. Погребняк, Сборн. Лесоведение и лесоводство, в. 3 (1926). 9 С. С. Пятницкий, Лесное хозийство, № 3 (1941). 10 В. И. Саутин, Изучение экологических и лесоводственно-биологических особенностей форм дуба черешчатого в дубравах БССР, Автореферат диссертации, Минск. 1953. 11 В. Н. Сукачев, П. Л. Богданов и др., Дендрология с основами лесной геоботаники, М., 1938. 12 Ф. Н. Харитонович, Тр. Воронежск. ЛОС, 2 (15) (1934). 13 В. М. Черняев, О лесах Украины, М., 1858. 14 И. Д. Юркевич, Дубравы Белорусской ССР и их восстановление, Минск, 1951.



ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Н. И. ВОЛОДАРСКИЙ и И. П. БЫКОВСКАЯ

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕННОЙ ВЛАЖНОСТИ ПОЧВЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ УРОЖАЯ ТАБАКА В СВЯЗИ С ПРОХОЖДЕНИЕМ СТАДИЙ РАЗВИТИЯ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 3 І 1954)

Известно, что в жизни растений имеют место «критические периоды», когда растение особенно сильно реагирует на недостаток воды снижением урожая. Работами Н. А. Максимова (¹) и другими показано, что у злаков такой «критический период» связан с прохождением растением световой стадии развития. Н. А. Максимов видит, вместе с тем, основную причину снижения урожая при засухе в подавлении ростовых процессов. Но и характер ростовых процессов находится в тесной зависимости от стадий развития (², ³). Отсюда ясно все значение разработки наиболее благоприятных режимов водоснабжения растений в связи с особенностями стадийного развития и динамики ростовых процессов.

Одним из авторов настоящего сообщения (Н. И. Володарский) установлено, что табак (сорт Трапезонд 93) проходит стадию яровизации в течение первых 35—40 дней вегетации в поле, примерно к моменту появления на растении 16—18-го листа. Затем табак переходит в световую стадию развития, которую он проходит в течение 10—15 дней. Этим же автором (4) установлено, что после завершения световой стадии, в период от начала бутонизации до распускания центрального цветка, у табака происходит временное замедление ростовых процессов. Было высказано предположение, что в этот период растение особенно чувстви-

тельно к воздействию неблагоприятных условий.

Опыты проводились в вегетационных сосудах емкостью на 8,5 кг почвы (предкавказский выщелоченный чернозем), удобренной NPK. Вегетационный период растений разбивался на 3 фазы: І — от высадки рассады в сосуды до появления 18-го листа, что соответствует периоду прохождения растениями стадии яровизации; ІІ — от появления 18-го листа до распускания центрального цветка; период, совпадающий с замедлением темпа роста побега и в первые 15 дней — с прохождением растениями световой стадии; ІІІ — от распускания центрального цветка до окончания вегетации (уборки листьев).

В эти фазы растения выращивались при двух градациях влажности: 40-30% от полной влагоемкости почвы (нижний предел, при котором возможно нормальное развитие табака) (5 , 6) и 90-70% (оптимальные условия). Полив производился через 4 трубки, установленные на разную

глубину в сосудах.

Недостаток воды в первую и во вторую фазу вегетации обусловил более позднюю бутонизацию растений, что свидетельствует о замедлении стадийного развития растений в этих условиях (см. табл. 1). Наибольший урожай листьев был получен в варианте с недостаточным водоснабжением в стадию яровизации (табл. 1, вариант № 2), наименьший — при недостаточном снабжении растений годой в светсвую стадию развития и последующий период до распускания центрального цветка (вариант № 3).

Влияние условий водоснабжения на сроки бутонизации и урожай табака

TOB	Вла	в %	учвы	Пре	одолжит. в днях	фаз	Число	дней	листьев	й сухих с 1 ра-
Nene Baphantob	І фазл	II фаза	III фаза	I фаза	II фаза	III фаза	до бутони-	до распус- кания 1-го цветка	E E	В %
1 2 3 4	90 40 90 90	90 90 40 90	90 90 90 40	36 38 36 36	24 30 28 24	30 28 32 36	49 56 53 49	69 68 64 60	14,1 15,6 10,6 14,4	100 110 75 102

Рассмотрим эти результаты в связи с особенностями стадийного развития табака и вытекающим отсюда характером формирования растениями ассимиляционной поверхности *. При недостатке влаги в период стадии яровизации заметно подавляется рост ассимиляционной поверхности: к концу I фазы площадь листьев у растений второго варианта составила только 63,5% от площади листьев у контрольных растений (см. табл. 2). Однако улучшение водоснабжения во II фазу обеспечивает резкое усиление ростовых процессов: ассимиляционная поверхность у растений второго варианта в течение этой фазы увеличивается в 3,5 раза и к концу фазы на 12% превышает площадь листьев у растений контроля.

Таблица 2. Влияние условий водоснабжения растений на формирование ассимиляционной поверхности

TTOB	Влаж	ность 1	почвы	гьев на		Площ адь раза	фа	в на 1 ра зам фаза	стение г	раза	лист	нош. по вев, сфор по фаза	рмиро-
NENE BADHAHTOB	І фаза	II фаза	III фаза	Число листьев 1 раст.	B CM ⁸ ·	В %	B CM ³	% я	B CM ⁸	В %	І фаза	II фяза	III фаза
1 2 3 4	90 40 90 90	90 90 40 90	90 90 90 40	22,3 23,6 22,0 23,0	1560 990 1500 1520	100 64 98	3080 3460 2220 3065	100 112 72 99	3563 3739 2698 3322	100 105 76 93	44 26 56 46	42 67 26 46	14 7 18 8

Из ряда работ (2, 7) известно, что недостаток воды в стадию яровизации (например, при яровизации набухших семян) не оказывает отрицательного влияния на ростовые процессы в последующем. Вместе с тем П. А. Генкель (8) и другие исследователи отмечают, что подвергавшиеся засухе растения в условиях обильного водоснабжения лучше используют воду, и это обусловливает высокие темпы ростовых процессов, что и имело место в наших опытах.

Характерно, что наиболее сильно в варианте № 2 (по сравнению с контролем) разрослись те листья, которые к моменту перевода растений на обильное водоснабжение находились в эмбриональном состоянии или только что развернулись из верхушечной почки (листья 13—21; см. рис. 1 и 2, б). Только 6 верхушечных листьев, сформировавшихся после бутони-

^{*} Урожай листьев на одном растении определяется их площадью и весом единицы этой площади. Последний показатель из-за недостатка места здесь не рассматривается.

зации растений, в период усиленного онтогенетического старения вегетативных органов, по своим размерам не превышали соответствующих листьев контроля. Размер же листьев, находившихся в момент перевода

растений на обильное водоснабжение в фазе интенсивного роста, когда рост идет только за счет растяжения клеток (листья 9—12), был меньше, чем у контрольных растений.

световую стадию развития (II фаза) засуха вызывает резкое необратимое подавление ростовых процессов. Поверхность листьев у растений варианта № 3 во II фазу вегетации увеличивается всего в 1,5 раза и составляет 72% от контроля. Восстановление обильного водоснабжения в III фазу не оказывает существенного влияния на развитие ассимиляционной поверхности (табл. 2). Все листья, застигнутые засухой в период их интенсивного роста, сильно задерживаются в росте и, по существу, не возобновляют его после перевода растений на обильное снабжение водой. Заметно усиливается рост только тех листьев, которые были застигнуты засухой в эмбриональный период (рис. 2, β). Но и

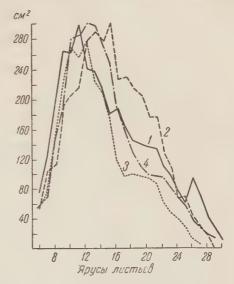


Рис. 1. Влияние условий водоснабжения на окончательную площадь листьев по ярусам. Варианты N^2N^2 1—4

эти листья не достигли размеров соотвествующих листьев контроля и даже размера листьев, сформировавшихся при недостатке влаги (см. рис. 1).

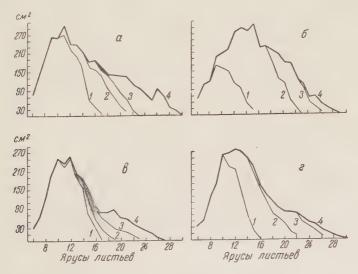


Рис. 2. Формирование площади листьев по ярусам при различных условиях снабжения растений водой. α — площадь отдельных листьев на растении в фазе 18-го листа; δ — то же в фазе бутонизации; ϵ — то же в фазе распускания центрального цветка; ϵ — окончательная площадь листьев. ϵ — варианты опыта

Недостаточное снабжение растений водой в III фазу вегетации, как и следовало ожидать, не оказало существенного влияния на характер развития ассимиляционной поверхности и на урожай листьев.

Таким образом, недостаточное снабжение растений водой в стадию яровизации и в световую ведет к угнетению ростовых процессов. Но в стадии яровизации стадийно молодое растение приспособляется к недостатку воды, вырабатывает ксероморфные признаки, что обусловливает резкое усиление ростовых процессов при переводе растений на обильное снабжение водой в конце этой стадии. При этом растения часто развивают более крупные листья и дают более высокий урожай по сравнению с условиями постоянного обильного снабжения растений водой.

При недостатке воды в световую стадию и во II фазу ростовые процессы подавляются более резко и в значительной мере необратимо. Положение усугубляется тем, что в предшествующую фазу (в стадию яровизации) растения приспособляются к обильному водоснабжению. Недостаток влаги в световую стадию развития всегда приводит к снижению

урожая надземной массы.

Из опубликованных работ (1, 9) известно, что недостаток воды в любую фазу вегетации яровых злаков всегда приводит к меньшему развитию у растений ассимиляционной поверхности и снижению урожая зерна. Эти данные не противоречат нашим выводам. У яровой пшеницы световая стадия начинается очень рано, обычно при появлении 2-3-го листа, и формирование ассимиляционной поверхности происходит у нее параллельно с формированием репродуктивных органов. Все опыты с периодическим воздействием засухи на растения яровой пшеницы (за исключением предпосевного воздействия на семена) фактически проводились в период прохождения растениями световой стадии и после ее завершения, поэтому даже самая ранняя засуха приводила к недоразвитию ассимиляционной поверхности и снижению урожая. У табака световая стадия наступает поздно, к ее началу растения успевают развить до 45—60% ассимиляционной поверхности. Поэтому действие недостатка влаги в ранний период вегетации табака (в стадию яровизации) значительно отличается от подобного же воздействия в более поздний период (в световую стадию). Характер действия недостатка влаги на ростовые процессы и формирование урожая в одну и ту же (световую) стадию развития у табака и у пшеницы в основных чертах весьма сходен.

Полевые опыты, проведенные одним из авторов (И. П. Быковская), подтвердили данные вегетационного опыта. Таким образом, представляется возможным после выяснения отдельных деталей дать физиологически обоснованную схему наиболее благоприятного водного режима

табака.

Кубанский сельскохозяйственный институт Краснодар Поступило 18 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. А. Максимов, Усп. совр. биол., 11, 1, 124 (1939). ² Т. Д. Лысенко, Агробиология, 1949. ⁸ А. А. Авакян, Агробиология, 1, 47 (1948). ⁴ Н. И. Володарский, Тр. Краснодарскин-тапищи пром., 7, 79 (1949). ⁵ А. В. Отрыганьев, Ин-то пытн. табаководства, в. 21 (1924). ⁶ А. Ф. Бучинский, Тр. Краснодарскин-та винодели виноград., в. 3, 23 (1941). ⁷ И. Н. Коновалов, Т. М. Попова, ДАН, 31, № 1, 58 (1941). ⁸ П. А. Генкель, Тр. Ин-та физиол. раст. им. К. А. Тимирязева, 5, 1 (1946). ⁹ Н. С. Петинов, Г. А. Зак, ДАН, 18, № 1, 49 (1938).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИИ

А. К. ЕФЕЙКИН

ЖИЗНЕННОСТЬ РАСТЕНИЙ, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ ЧЕРЕНКОВ РАЗНОГО ВОЗРАСТА

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 29 XII 1953)

В теории и практике вегетативного размножения растений качеству черенков разного возраста уделялось немало внимания. Л. Ф. Правдин (¹) подробно освещает влияние возраста черенков и тканей растений на укореняемость черенков. Н. П. Кренке (²) говорит о влиянии возраста растительного организма и его частей на регенерацию в широком смысле. Много глубоких теоретических замечаний, относящихся к данному вопросу, имеется у И. В. Мичурина (³); в частности, Мичурин не советует брать черенки для окулировки или прививки с нижних ветвей плодовых деревьев, ибо при этом получается совершенно другой сорт с худшими качествами. Т. Д. Лысенко (⁴), исходя из разработанной им теории стадийного развития растений, указывает на более раннее цветение растений, выращенных из верхушечных, стадийно старых черенков.

Однако до сих пор нет еще работ по исследованию влияния возраста черенков на жизненность выращиваемых из них растений. Между тем этот вопрос имеет исключительно важное теоретическое и практическое значение, ибо в культуре многие растения размножаются стеблевыми черенками. При этом черенки, получаемые с базальных и верхушечных участков черенкуемого растения, имеют разный возраст. В настоящее время для более рационального и уплотненного использования площади теплиц и парников большое значение приобретает разработанный

А. П. Петренко (5) способ черенковой культуры томатов.

В предлагаемой статье публикуются результаты опытов, проведенных для выяснения влияния возраста черенка на важнейшие признаки, определяющие жизненность выращиваемых из них растений. Опыты проводились с томатами, сорт Спаркс-Эрлиона. 8 І был произведен посев, а 22 І всходы распикированы в старые формы для хлеба размером 25×12 см, по 2 растения в каждую форму. В этих формах рассада выращивалась в смеси перегноя с почвой до черенкования. По мере надобности растениям давалось питание. 20 IV началось цветение, а 20 V производилось черенкование. Брались черенки с базальной части растения с первым настоящим листом и черенки с верхушечной части с листом, находящимся над первым соцветием. Черенки предварительно окоренялись в смеси перегноя с почвой в тех же формах, по 2 черенка в каждой. 15 VI окоренившиеся черенки, на которых из пазушных почек уже выросли побеги, были высажены на постоянное место. Растения сажались на такую глубину, чтобы выросшие на черенках побеги образовали в почве собственную корневую систему. Позже производилось окучивание. Для контроля рассада из семян выращивалась позже черенкуемых растений, а именно: посев сделан 15 IV с тем расчетом, чтобы плодоношение черенковых н контрольных растений происходило одновременно.

л контроль бб 24 19,1±0,7 24 9,3±0,7 24 151,3±7,8 г) 24 130,8±4,5 11- 24 4.4+0.15			2	Onbith B $rpvhre (M + m)$		CH	Спыты в теплице (M + m)	
24 19,1±0,7 24 151,3±0,7 24 151,3±7,8 24 130,8±4,5 12 1,88±0,12	Признаки	z	контроль	базальные	верхушечные	контроль	базальные	верхушечные
24 151,3±0,7 24 130,8±4,5 12 1,88±0,12 24 41,4±0.5	D HRETKOB B KUCTAX	24	7.0+1-61	18.7+0.7	19.5+0.8	18.6+0.7	19,3+0,6	18.7+0.6
24 151,3±7,8 24 130,8±4,5 12 1,88±0,12 24 41,4±0.5	о плодов в кистях	24	9,3+0,7	9,5+0,6	8,8+0,7	2,9+0,2	2,8+0,2	$2,7\pm0,2$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	о семян в плодах	24	151,3+7,8	$143,1 \pm 7,0$	$157, 1 \pm 6, 9$	134,2±7,0	1:6,3±7,1	$125,0\pm7,4$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	крупных плодов (в г)	24	130,8王4,5	125,4王4,8	$131,3\pm 4,8$	173,3±10,8	162,8±9,4	$181,6\pm 10,0$
24 41.4+0.5	кай куста (в кг)	12	$1,88\pm0,12$	$1,80\pm0,16$	$1,92\pm0,09$	0,55±0,03	0,56±0,03	$0,53\pm0,03$
	стьев (в см)	24	41.4+0.5	41,4+0,5	40,4+0,5	32,1+0,4	32,3+0,4	32,5+0,5
19	вегетативной массы							
(B Γ) 660 \pm 23 63	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	12	660±23	630±19	640十21	590十14	610土14	580土13

Опыты проводились в двух сериях:

1) в грунте и 2) в теплице на стеллажах. Растения располагались в следующем порядке: базальные черенки —
контрольные растения — верхушечные
черенки по 3 растения в рядке каждого
варианта, в 4 повторностях; расстояние
между рядками 75 см, расстояние между растениями в рядках 50 см.

Цветение растений началось в 3-й декаде июня, а созревание плодов в 1-й декаде августа одновременно у черенковых и контрольных растений.

Для характеристики жизненности растений учитывались следующие признаки: 1) число цветков в кистях (брались две первые кисти каждого растения), 2) число образовавшихся плодов в тех же кистях, 3) число семян в плодах (бралось по одному самому крупному плоду с указанных кистей), 4) вес указанных плодов, 5) урожай куста, 6) длина самых крупных листьев (бралось по 2 листа каждого растения), 7) вес вегетативной массы (взвешивание производилось одновременно с последней съемкой урожая, когда большинство листьев уже высохло). Полученные данные обрабатывались вариационно-статистическим методом. Результаты приводятся в табл. 1.

Данные опытов показывают, что растения, выращенные как из базальных, так и из верхушечных черенков, по важнейшим признакам, определяющим жизненность, не отличаются от контрольных растений. Отсюда можно сделать вывод, что из почек, образующихся на черенках разного возраста, вырастают растения, обладающие оди-

наковой жизненностью.

Параллельно на площади 20 м² проводился хозяйственный опыт черенковой культуры томатов. Для черенкования была взята переросшая рассада. Из каждого экземпляра такой рассады можно получить до 10 и более черенков. Черенки окоренялись вышеописанным способом, после чего высаживались в грунт. Для контроля бралась более молодая рассада с тем, чтобы плодоношение черенковых и контрольных растений проходило одновременно. Созревание плодов началось в 1-й декаде августа. Учет урожая показал, что культура из обычной рассады (контроль) дала урожай 542 ц в пересчете на гектар, а черенковая культура 592 ц/га, т. е. на 9,2% больше. Черенковая культура томатов позволяет при незначительной лополнительной затрате труда получать на одной и той же площади теплиц и парников в 10 раз больше рассады, а теплицы и парники использовать для возделывания других культур. Черенковая культура дает высокий урожай и может быть шороко применена в нечерноземной полосе.

Чувашский сельскохозяйственный институт г. Чебоксары

Поступило 26 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Ф. Правдин, Вегетативное размножение растений, 1938. ² Н. П. Кренке, Регенерация растений, М., 1950. ³ И. В. Мичурин, Соч., 1, 1948. ⁴ Т. Д. Лысенко, Агробиология, 1948. ⁵ А. П. Петренко, Выращивание томатов в нечерноземной полосе СССР, М., 1973.



Доклады Академии Наук СССР 1954. Том XCV, № 1

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИИ

В. А. ЗЕНЧЕНКО

ЗНАЧЕНИЕ ПЕНТОЗАНОВ ДЛЯ ПРОРАСТАЮЩИХ СЕМЯН

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 5 І 1954)

До последнего времени было распространено мнение, что пентозаны не являются запасными веществами семени, имеющими питательное значение. Так, Толленс (1, 2) считал, что пентозаны семян не принадлежат к резервным веществам, которые исчезают при прорастании благодаря дыханию и что в растительном обмене веществ пентозаны и пентозы являются скорее конечными отбросами, чем промежуточными продуктами обмена. Чапек (3) и др. смотрели на пентозаны у растений как на пре-имущественно скелетные вещества. Однако теперь все более выясняется, что пентозы входят в некоторые физиологически активные соединения. Так, установлено, что рибоза и ее производные: дезоксирибоза и рибит входят в состав таких важнейших для организма веществ, как нуклеопротенды, ферменты и витамины, принимающие деятельное участие в обмене веществ организма. Что касается других пентоз, то мнение о них как об исключительно скелетных веществах было сильно поколеблено работами А. М. Палеева (4), показавшего, что при созревании семян ржи в ее листьях и стеблях происходит уменьшение количества пентозанов, обусловленное перетеканием последних к колосу и зерну, на построепие тканей которых они используются. А. Л. Курсанов и Э. Н. Выскребенцева (5) также наблюдали снижение содержания пентозанов в хлопковом волокне по мере его созревания. В связи с этими работами возникает вопрос: может ли зародыш прорастающего семени использовать накопленные в эндосперме пентозаны?

Необходимо было установить, превращаются ли при прорастании зерна нерастворимые пентозаны его эндосперма в усвояемую зародышем форму. Многие исследователи находили в прорастающих семенах ячменя и других растений цитазу, способную переводить воднонерастворимые пентозаны в воднорастворимые, и отмечали возрастание содержания воднорастворимых пентозанов при солодоращении. В. Л. Кретович и И. С. Петрова (6) установили, что при прорастании семян ржи происходит увеличение в них количества воднорастворимых пентозанов как высокомолекулярных, так и низкомолекулярных. Нам представлялось важным исследовать изменения во фракции сахароподобных низкомолекулярных спирторастворимых пентозанов отдельно в эндосперме и в

зародышах прорастающих семян.

Семена ячменя сорта Паллидум 330/2 Азербайджанской ССР урожая 1946 г. после 3-суточного замачивания были подвергнуты нами солодоращению в темноте в течение 8 суток при температуре 8—16°. У замоченных семян зародыши и у проросших семян ростки вместе с корешками отделялись от эндосперма и поступали на апализ раздельно. Материал фиксировался кипящим спиртом и экстрагировался спиртом в концентрации 86—88%. В экстракте после удаления спирта количество пентозанов

определялось колориметрическим методом (7). Полученные результаты

представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что при прорастании ячменя в целых зернах, эндоспермах и зародышах увеличивается как процентное содержание спирторастворимых пентозанов, так и их абсолютное количество, рассчитанное в миллиграммах на 1000 шт., соответственно, зерен, эндоспермов и зародышей, а также их количество в зерне в процентах к общему количеству пентозанов в нем. Увеличение количества спирторастворимых пентозанов в эндосперме свидетельствует о том, что ферменты цитазного комплекса

Таблица 1 Содержание спирторастворимых пентозанов в проросшем и непроросшем ячмене

	Замоченный ячмень	/ Пророс ний ячмень
Объект `	в % в мг на сух. в ес на 1000 шт. пентозано	в на сух. вес на 1000 шт. лентозанов
Целые зерна	0,0083 2,4 —	0,034 9,2 0,37 0,028 6,8 — 0,081 2,4 —

при прорастании производят не только легкий гидролиз нерастворимых пентозанов клеточной стенки эндосперма с переводом их в высокомолекулярные растворимые в воде коллоидные продукты, но и глубокое расщепление до спирторастворимых низкомолекулярных сахароподобных пентозанов и свободных пентоз. Возможно, что в эндосперме прорастающих семян превращение высокомолекулярных пентозанов в низкомолекулярные происходит не только в результате ферментативного гидролиза, но и как следствие ферментативных реакций фосфоролиза, трансглюкозидации, в которых могут участвовать пентозы $\binom{8}{5}$, и реакций транспентозидации, показанных для нуклеозидов $\binom{10}{5}$.

Таблица 2 Рост изолированных зародышей пшеницы на растворах сахаров

		илиро	Б					
					Прорац	цивание		
	La La	lero	caxapa	033	ксил	103а	8	иш
	№ опыта	Зародыши набухшего зерға *	без сах (контр.	арабиноза 1,5%	1,5%	3,5%	caxapo3a 3,5%	зародыши з целом зерне
Сырой вес 50 зародышей или проростков (в мг)	№ 1 № 2 средн.	148,6 148,9 148,8	, ,	319,2	678,0	559,6	1265,6 1101,1 1183,0	
Сухой вес 50 зародышей или проростков (в мг)	№ 1 № 2 средн.	52,5 52,9 52,7	42,4	55,2	88,0	88,6	156,5	

^{*} Перед проращиванием.

Чтобы разрешить вопрос, способен ли прорастающий зародыш поглощать пентозы, могущие образоваться в эндосперме в результате гидролиза пентозанов, мы поставили опыты с проращиванием зародышей на растворах различных сахаров. Семена пшеницы сорта Лютесценс 329 урожая 1950 г. замачивались в воде в течение суток. Зародыши у набухших семян отделялись от эндоспермов и проращивались при температуре 25—27° на фильтровальной бумаге, положенной на слой песка, смоченного раствором Кнопа с добавлением сахаров в следующих концентраинях: 1, без сах "а (контроль), 2) 1,5% арабинозы, 3) 1,5% ксилозы, 4) 3,5% ксилозы, 5) 3,5% сахарозы, 6) для сравнения одновременно проращивались на водопроводной воде целые зерна пшеницы. По истечении трех суток определялись сырой и сухой (сушка при 105°) вес проростков. Было проведено 2 опыта. Результаты представлены в табл. 2.

Наилучший рост показали зародыши в целом зерне (на собственных эндоспермах). Хуже, но все же лучше, чем на растворах других сахаров, зародыши росли на растворах сахарозы. Еще меньший, но, однако, значительный рост показали зародыши пшеницы на растворах ксилозы. Сухой и сырой вес проростков на растворах ксилозы увеличился не только по сравнению с весом контрольных проростков, выращенных на растворе Кнопа без сахара, но и по сравнению с весом исходных зародышей набухшего зерна. Это доказывает способность зародыша пшеницы поглощать свободную ксилозу из раствора и использовать ее для своего питания и роста. Таким образом, сообщение Н. А. Сычева (12) о том, что добавка в питательную среду d-ксилозы вызывает угнетение роста растения, не подтверждается.

На растворе арабинозы сухой вес проростков был больше сухого веса проростков, выращенных без сахаров, но меньше сухого веса исходных зародышей набухших семян. Это можно объяснить тем, что поглощение арабинозы отчасти восполняет потерю сухого веса зародыша на дыхание при его росте. Однако возможно предположение, что арабиноза угнетает дыхание растущего проростка и этим уменьшает его потерю в весе. Но в последнем случае должно было бы иметь место угнетение роста, чего, однако, не наблюдалось. Наоборот, проростки, выращенные на растворе арабинозы, имели несколько больший сырой вес, чем проростки, росшие без сахаров, что и говорит в пользу первого предположения. Поглощение арабинозы проростками все же невелико и не может полностью

компенсировать убыли веществ связанной с дыханием.

По аналогии с зародышем пшеницы, усваивающим пентозы из водного раствора, можно предположить, что при прорастании ячменя его зародыш также поглощает свободные пентозы и низкомолекулярные пентозаны из эндосперма. Это предположение подкрепляется замеченным нами при прорастании ячменя увеличением количества спирторастворимых пентозанов в эндосперме, служащих материалом для поглощения, и увеличением их содержания в зародыше, что является, вероятно, результатом их поглощения. Повидимому, фракция спирторастворимых пентозанов эндосперма состоит в основном не из свободных пентоз, а из низкомолекулярных пентозанов, в которых пентозы связаны между собой макроэргической связью. Установлено, что углеводы, содержащие макроэргическую связь, обладают повышенной активностью. Так, А. Л. Курсановым и О. А. Павлиновой (13) показано, что из смеси мальтозы с фруктозой синтез сахарозы в растении идет легче и с меньшей затратой энергии, чем из смеси глюкозы с фруктозой. Крахмал синтезируется из сахарозы быстрее, чем из инвертного сахара (14). В литературе отмечается, что зародыши семян растут лучше на сахарозе, чем на растворах свободных гексоз. И в нашем опыте на сахарозе зародыши пшеницы росли лучше, чем на растворах простых сахаров. Надо думать, что зародыши из эндосперма должны усваивать низкомолекулярные пентозаны еще легче, чем они усваивают свободные пентозы из раствора. Однако этот вопрос требует специального исследования.

Чтобы установить, идут ли поглощенные зародышем пентозаны исключительно на построение клеточных стенок зародыша как таковые или претерпевают более глубокие превращения, мы определили общее количество пентозанов в проращенном (как было описано выше) и непро-

росшем ячмене Паллидум 330/2 (см. табл. 3).

Замоченный ячмень содержит меньше пентозанов, чем сухой, что объясняется вымыванием части пентозанов при замочке. Процентное

содержание пентозанов в проросшем ячмене больше, чем в замоченном, но в 1000 зерен проросшего ячменя содержится меньше пентозанов, чем

Таблица 3

Общее количество пентозанов в проросшем и непроросшем ячмене

	В % к сух. вещ.	В г на 1000 зерен
Сухой ячмень	9,3 8,9 9,3	2,80 2,73 2,57

в 1000 зерен непроросшего ячменя. Увеличение процентного содержания пентозанов является лишь кажущимся увеличением их количества и было обусловлено уменьшением веса зерна вследствие траты части его веществ на дыхание. В действительности абсолютное количество пентозанов при прорастании в нашем случае уменьшилось. Из этого следует, что поглощенные зародышем из эндосперма и новообразованные в нем пентозаны не только идут на построение его клеточных стенок, но и расходуются на другие процессы, превращаются в другие соединения, кото-

рые в конечном счете могут служить дыхательным материалом. Не исключена возможность и непосредственного использования пентоз при дыхании. Так, согласно теории В. А. Энгельгардта и А. П. Бархаша (15), в процессе дыхания в качестве нормального промежуточного продукта должна постоянно образовываться и подвергаться дальнешему распаду пентоза в фосфорилированной форме.

Таким образом, на пентозаны нельзя смотреть как на отбросы в обмене веществ растения или как на исключительно скелетные вещества.

В литературе, наряду со многими сообщениями об увеличении количества пентозанов при прорастании семян, можно найти и отдельные упоминания об уменьшении их количества (3, 16-18).

Такое расхождение объясняется тем, что, повидимому, при прорастании семян в зародыше происходят одновременно два противоположных процесса: с одной стороны, новообразование пентоз и пентозанов из других соединений, а с другой,— расходование новообразованных и поступивших из эндосперма пентоз и пентозанов на дыхание и другие превращения.

В зависимости от соотношения этих процессов, а также от расхода других веществ семени на дыхание увеличивается или уменьшается абсолютное или процентное содержание пентозанов в семени.

В заключение автор выражает тлубокую благодарность проф. И. Я. Веселову за ценные советы и указания при выполнении настоящей работы.

Всесоюзный научно-исследовательский институт пивоваренной промышленности и Институт физиологии растений им. К. А. Тимирязева Академии наук СССР

Поступило 10 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 А. Schöne, В. Tollens, J. f. Landw., 48, 349 (1900). 2 Толленс Эльснер, Краткий справочник по химии углеродов, М., 1938. 3 F. Сгарек, Віоснетіе der Pflanzen, 1, 1922. 4 А. М. Палеев, Биохимия, 2, 3 (1937); 3, 258 (1938). 5 А. Л. Курсанов, Э. Н. Выскребенцева, Биохимия, 17, 480 (1952). 6 В. Л. Кретович, И. С. Петрова, ДАН, 59, 281 (1948). 7 А. Н. Белозерский, Н. И. Проскуряков, Практическое руководство по биохимии растений, М., 1951. 8 М. М. Doudoroff, Н. А. Barker, W. Z. Hassid, J. Biol. Chem., 168, 725 (1947). 9 М. Doudoroff, W. Z. Hassid, H. A. Barker, ibid., 168, 733 (1947). 10 Г. А. Критский, ДАН, 70, 667 (1950); 82, 289 (1952). 11 Г. А. Критский, С. С. Мелик-Саркисян, Биохимия, 18, 475 (1953). 12 Н. А. Сычев, ДАН, 29, 382 (1940); ЖПХ, 14, 674 (1941). 13 А. Л. Курсанов, О. А. Павлинова, Биохимия, 15, 52, 178 (1950). 14 Б. А. Рубин, Е. В. Арциховская и др., Биохимия, 5, 687 (1940). 15 В. А. Энгельгардт, А. П. Бархаш, Биохимия, 3, 500 (1938). 16 G. Chalmot, Am. Chem. J., 15, 276 (1893). 17 G. Chalmot, ibid., 16, 589 (1894). 18 К. Goetze, T. Pfeiffer, Landw, Vers.-Stat., 47, 59 (1896).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИИ

М. В. ТУРКИНА и И. М. ДУБИНИНА

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДЫХАТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ СОСУДИСТО-ВОЛОКНИСТЫХ ПУЧКОВ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 4 XII 1953)

В настоящее время накапливается все больше фактов, указывающих на то, что передвижение пластических веществ в растении является активным физиологическим процессом, возникающим в результате своеобразного обмена веществ всего растительного организма, и прежде всего обмена веществ его проводящих тканей. Однако литературные данные по вопросу об обмене веществ проводящих путей растений почти полностью отсутствуют. Между тем метаболитический характер движения органических веществ требует тщательного изучения физиологической и биохимической деятельности сосудисто-волокнистых пучков, так как только такой подход к изучаемому вопросу может привести к выяснению сложного механизма передвижения.

Уже первые опыты по обмену веществ сосудисто-волокнистых пучков сахарной свеклы и подорожника, проведенные в пашей лаборатории (1), показали, что эти ткани обладают очень интенсивным дыханием. Это позволяет считать проводящие ткани весьма активными в физиологическом отношении и указывает на их способность осуществлять энергетические затраты, необходимые для метаболитических процессов, обусловли-

вающих передвижение органических веществ.

Исходя из представления, что дыхание определяет эпергетическую сторону процесса передвижения пластических веществ, мы считали ингересным более полно изучить дыхание сосудисто-волокнистых пучков, так как отличительные особенности дыхательного аппарата этих тканей мотут пролить свет на выяснение механизма движения органических соединений. Опыты проводились, как и в прежних работах нашей лаборатории (1, 2), с сосудисто-волокнистыми пучками сахарной свеклы и подорожника, которые извлекались непосредственно перед опытом из листовых

черешков.

Для определения типа дыхательных систем, функционирующих в проводящих путях, мы воспользовались приемом торможения отдельных дыхательных систем специфическими ингибиторами. Так, применение цианистого калия давало возможность подавлять деятельность окислительных ферментов, содержащих в своей активной группе железо (цитохромоксидаза, пероксидаза) или медь (полифенолоксидаза, аскорбиноксидаза), а применение диэтилдитиокарбамата (ДДК) подавляло действие окислительных ферментов, содержащих в своей активной группе толькомедь. Обычно применение этих ядов не останавливает полностью дыхания, которое в таком случае осуществляется за счет окислительных ферментов, не содержащих в своей активной группе тяжелых металлов,—возможно, за счет флавинопротеиновой системы.

Определение общего дыхания тканей и дыханил в присутствии различных ингибиторов проводилось в приборе Варбурга по поглощению O_2 при температуре 30° . Сосудисто-волокнистые пучки сахарной свеклы, непосредственно перед опытом извлеченные из черешков, разрезались на куски длиной в 2-3 см. Часть из них, в количестве 0.5 г свежего веса, инфильтрировалась водой (контроль), две другие части — соответственно растворами КСN $(0.01\ M)$ или диэтилдитиокарбамата $(0.01\ M)$. Инфильтрация облегчала проникновение растворенных ядов в ткани.

Сосудисто-волокнистые пучки после инфильтрации помещались в основную часть сосудика, куда также добавлялась вода или растворы КСN или диэтилдитиокарбамата. В средний стаканчик наливалось 20% КОН

для поглощения СО₂.

После выравнивания температуры начинались отсчеты с интервалами в 30 мин. в течение 2—2,5 час. Для того чтобы полнее выявить особенности дыхательного аппарата проводящих тканей, параллельно проводились опыты по определению дыхательных систем листовых пластинок и листовых черешков после удаления из них проводящих путей. Результаты сведены в табл. 1.

Дыхательные системы различных тканей сахарной свеклы (в µг O₂ на 0,5 г живого веса при 30°)

Сорт	Ткани	Общее дыхание в µг О ₂	Дыхательные системы в $^0/_0$ от общего дыхания		
			полифенол- оксидазн.	гитохром Оксидазн.	остаточн.
Уладовка № 752	Листовые пла- стинки	92,8	69,9	10,3	19,8
	Листовые череш-	18,5	68,0	17,4	14,6
Верхнячка	Проводящие пути Проводящие пути		54,0 45,2	$\begin{array}{c c} 40,7 \\ 45,7 \end{array}$	5,3 9,1

Как видно из табл. 1, проводящие пути сахарной свеклы обладают интенсивным дыханием, которое в 4—5 раз превосходит дыхание окружающих тканей черешка и даже превышает дыхание высокоактивных в физиологическом отношении тканей листовых пластинок. Эти данные подтверждают ранее проведенные наблюдения А. Л. Курсанова и М. В. Туркиной (1). Кроме того, из табл. 1 видно, что дыхание проводящих тканей отличается не только своей интенсивностью, но и характером участвующих в нем окислительных систем. Наряду с полифенолоксидазной системой, активность которой велика как в сосудисто-волокнистых пучках, так и в листовых пластинках и листовых черешках, проводящие пути имеют высокоактивную цитохромоксидазную систему, которая представлена весьма слабо в других тканях. Так как основная функция сосудисто-волокнистых пучков состоит в проведении питательных веществ, наличие в них активной цитохромоксидазной системы, в отличие от других тканей, в которых активность этой системы значительпо слабее, наводит на мысль об участии цитохромоксидазной системы в механизме передвижения пластических веществ в растении.

В связи с этим следует отметить, что проникновение и передвижение минеральных веществ (в виде ионов) мыслится рядом авторов ((3, 4) и др.) как процесс, в котором дыхание служит непосредственным механизмом передачи ионов по протоплазме, причем, как считает Лундегорд,

это дыхание имеет цитохромную природу.

Такое же своеобразие дыхательного аппарата сосудисто-волокнистых пучков, какое было установлено для проводящих тканей сахарной свеклы, 200

было обнаружено и у подорожника, где на долю цитох, эмоксидазного дыхания приходится более 50%, тогда как в тканях черешка и листовых

пластинок ее активность не превышает 12-30%.

В одной из предыдущих работ (2) было показано, что сосудистоволокнистые пучки реагируют на введение в них сахарозы резким подъемом дыхания. Это указывает на то, что сахароза активно вовлекается в обмен веществ клеток проводящих тканей. Так как по нашим наблюдениям (5), а также по литературным данным (6), именно этот сахар яв-

ляется наиболее подвижной формой углеводов в проводящей системе, нам казалось интересным установить природу дыхания, возбуждаемого сахарозой. Для этого в опытах, аналогичных предыдущим, после второго отсчета поглощения О2, к тканям сосудисто-волокнистых пучков подорожника, находящихся, соответственно, в воде (контроль), в M/100 KCN или в M/100ДДК, добавляется из бокового сосудика раствор сахарозы, после чего вновь продолжались отсчеты. Концентрация раствора сахарозы составлялась с таким расчетом, чтобы при добавлении его в основную часть сосудика испытуемые ткани оказались в 0,05 М растворе сахарозы. Результаты представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что ткани, отравленные ядами, резко снижают дыхание, что особенно сильно выражено при ингибировании цианистым калием. Это указывает на наличие очень активной цитохромокси-

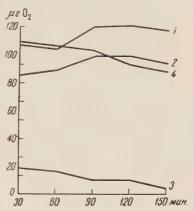


Рис. 1. Влияние сахарозы на интенсивность дыхания сосудистоволокнистых пучков подорожника, находящихся в воде (1), в M/100 ДДК (2), в M/100 КСN (3), 4 —

дазной системы, как и было показано в начале данной статьи. Прибавление сахарозы приводит к резкому подъему дыхания у образцов, находящихся в воде, и к несколько более слабому подъему его у образцов,

находящихся в растворе ДДК.

Образцы, отравленные цианистым калием, совершенно не реагируюг на введение в них сахарозы и ведут себя аналогично контрольным образцам, сахароза к которым не добавлялась. Это указывает на то, что именно цитохромоксидазная система определяет тот подъем дыхания проводящих тканей, который возникает при введении в них органического вещества в данном случае сахарозы.

Для ближайшего знакомства с природой дыхательного процесса проводящих тканей известную ценность могли представлять определения дыхательного коэффициента, т. е. отношение объемов выделяемой угле-

кислоты и поглощаемого кислорода.

Поэтому нами были поставлены опыты в приборе Варбурга, в которых дыхание сосудисто-волокнистых пучков сахарной свеклы и подорожника учитывалось не только по поглощению О2, но и по выделению СО2. Это дало возможность определить дыхательный коэффициент, который на ряде опытов оказался равным для сахарной свеклы 1,07, а для подорожника 1,2. Полученные величины позволяют заключить, что основным дыхательным субстратом проводящих тканей являются углеводы, а также частично могут быть использованы вещества более окисленные, например органические кислоты, о наличии которых в сосудисто-волокнистых пучках можно предполагать на основании их способности к передвижению (7).

Наконец, следует отметить, что так как в предыдущих работах $({}^1,{}^2),\;$ а равно и в опытах, описанных в настоящей статье, дыхание сосудисто-волокнистых пучков определялось только по поглощению О2, оставалось сомнение, не является π и интенсивное поглощение кислорода проводящими путями временным и односторонним процессом, возникающим вследствие внезапного проникновения большого количества O_2 к извлеченным из тканей черешка сосудисто-волокнистым пучкам. Определение дыхательных коэффициентов показало, что дыхательный газообмен проводящих путей является уравновещенным физиологическим процессом и, следовательно, характеризует нормальную деятельность этих тканей.

В заключение авторы приносят глубокую благодарность акад.

А. Л. Курсанову за внимательное руководство работой.

Поступило 3 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Курсанов, М. Туркина, ДАН, **84**, № 5 (1952). ² А. Курсанов, М. Туркина, ДАН, **85**, № 3 (1952). ³ Е. Ратнер, Минеральное питание растений и поглотительная способность почв, изд. АН СССР, 1950. ⁴ Н. L u n d e g a r d h, Nature, **157**, № 3992, 575 (1946). ⁵ А. Курсанов, М. Туркина, И. Дубинина, ДАН, **93**, № 6, 1115 (1953). ⁶ Т. Маѕоп, С. Маѕкеll, Апп. of Botany, **17**, 165 (1928). ⁷ А. Курсанов, Н. Крюкова, Э. Выскребенцева, Биохимия, № 5 (1953).

Доклады Академин Наук СССР 1954. Том XCV, № 1

ФИЗИОЛОГИЯ

В. К. ШЕПЕЛЕВА

К ВОПРОСУ О ПОДВИЖНОСТИ НЕРВНЫХ ПРОЦЕССОВ У ДИКИХ МЛЕКОПИТАЮЩИХ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 22 XII 1953)

Подвижность как одно из существенных свойств нервных процессов играет важную роль в приспособлении животных к окружающей их среде (12). Однако в отношении диких животных это свойство не подверга-

лось систематическому изучению.

Литература о подвижности нервных процессов у диких млекопитающих почти полностью отсутствует, за исключением работ, проведенных на обезьянах (³, ⁵, ¹¹). Исследования ряда авторов посвящены односторонней, двусторонней и обратной переделке сигнального значения раздражителей у собак (¹, ⁶, ՞, ², ¹¹, ¹⁵-¹²). О многократной переделке сигнального значения раздражителей у млекопитающих имеются только некоторые указания в работе М. А. Усиевича (¹¹), где, однако, не приводится конкретных экспериментальных данных и даже не указывается, на каких видах животных проводились опыты.

Мы предприняли исследование, ставящее целью выяснение подвижности нервных процессов у хищника, лесного хорька, путем многократной переделки сигнального значения раздражителей, относящихся к обонятельному анализатору. В излагаемой работе применен метод условных рефлексов и методика пищевых двигательных условных рефлексов при свободном передвижении животного в пределах экспериментального по-

мещения.

Для проведения опытов применялся специально сконструированный прибор, представляющий деревянный ящик с пятью отделениями. На входную трубу каждого из отделений прибора навешивались фанерные клапаны (диски), в центр которых вставлялись медные стаканчики. Для подачи обонятельных раздражений в стаканчики вкладывались ватные тампоны с пахучей жидкостью. В качестве раздражителей служили лимонное масло и терпинеол. Животное получало пищевое подкрепление после того, как входило в отделение ящика с клапаном, имеющим положительный обонятельный раздражитель, и выходило из него. Из пяти предъявляемых животному клапанов три не содержали запахового раздражителя, а два были с запахом (один с лимонным маслом, другой с терпинеолом). При каждой зарядке пространственное положение клапанов менялось. Оба запаховых раздражителя (положительный и дифференцировочный) были предъявлены животному в первом же опыте; при этом стал подкрепляться запах, не избранный животным при первом предъявлении.

В начале работы положительным пищевым раздражителем служило лимонное масло, а дифференцировочным— терпинеол. Оба эти запаха являются ольфакторными и безусловной оборонительной реакции со сто-

роны животного не вызывали.

Приводимые нами кривые (см. рис. 1) выражают колебания числа избраний лесным хорьком клапанов с запаховыми раздражителями (при 10 зарядках в каждом опыте). По оси ординат откладывалось количество правильных избраний (в процентах), а по оси абсцисс — номера опытов.

На графиках под номерами опытов приведены цифры, выражающие число сочетаний условного раздражителя с пищевым подкреплением.

Условный пищевой двигательный рефлекс на запах лимонного масла образовался у хорька после 20 сочетаний. Абсолютная дифференцировка (100% избрание клапана с запахом лимонного масла) наступила после в опытов при 80 сочетаниях. После упрочения условного рефлекса на запах лимонного масла (190 сочетаний) мы приступили к переделке сигнального значения раздражителей, т. е. стал подкрепляться заход животного в отделение ящика с запахом терпинеола и не подкреплялся заход в отделение с запахом лимонного масла.

Первая переделка сигнального значения раздражителей произошла после 150 сочетаний при абсолютной дифференцировке. Уже во втором

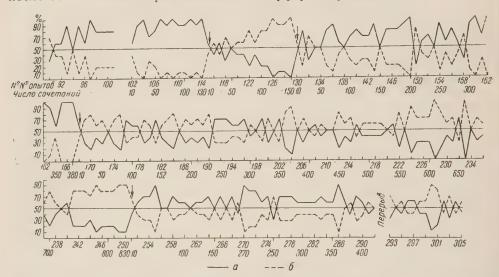


Рис. 1. Процесс «переделок» сигнальных значений ассоциированной пары обонятельных раздражителей. a — лимонное масло, δ — терпинеол. Стрелками обозначены начала «переделок»

опыте количество правильных избраний превышало количество неправильных. В третьем опыте количество правильных избраний равнялось только 40%, т. е. животное 4 раза избрало клапан с запахом терпинеола и 6 раз с запахом лимонного масла. В четвертом опыте было 60% правильных избраний, а затем количество правильных избраний неизменно превышало количество неправильных, что свидетельствовало о наступлении переделки сигнального значения раздражителей. Первая абсолютная дифференцировка (100% избраний) отмечена в 12-м опыте на 120-м сочетании.

После приобретения запахом терпинеола положительного сигнального значения и наступления абсолютной дифференцировки была предпринята обратная переделка сигнального значения раздражителей путем подкрепления захода животного в отделение с запахом лимонного масла и неподкрепления заходов в отделение с запахом терпинеола. Во втором опыте хорек дал 80 % правильных избраний, но в третьем опыте, несмотря на подкрепление заходов только в отделение с запахом лимонного масла, число неправильных избраний превысило число правильных, далее в течение 2 опытов хорек давал 50 % правильных избраний, затем в течение 15 опытов число правильных избраний превышало число неправильных (за исключением опытов №№ 9 и 15, в которых было 50 % правильных избраний), причем в опыте № 20 хорек безошибочно избрал клапан с запахом лимонного масла, а в № 21 неожиданно дал правильных избраний меньше, чем неправильных. Затем на протяжении 7 опытов коли-

чество правильных избраний превышало количество неправильных, далее в опыте № 29 опять наблюдалось большее количество неправильных избраний, после чего наступило стойкое приобретение запахом лимонного масла сигнала положительной пищевой реакции. Как указывалось, первая абсолютная дифференцировка была достигнута после 200 сочетаний (опыт № 20), затем через 11 опытных дней количество правильных избраний достигло 100% (опыт № 31), после чего абсолютная дифференцировка несколько раз нарушалась и только после 360 сочетаний животное

безошибочно избирало клапан с запахом лимонного масла. После этого была осуществлена у хорька следующая обратная переделка. Как и при первых двух переделках сигнального значения раздражителей, животное во втором опыте дало большее количество правильных избраний, чем неправильных. Такая же реакция наблюдалась в течение 6 последующих опытов без абсолютной дифференцировки, затем в течение 3 опытов количество неправильных избраний превышало колич**еств**о правильных. В опытах №№ 12 и 13 было 70 и 60% правильных избраний, в № 14 опять количество неправильных избраний превышало количество правильных, затем на протяжении 9 опытов животное преимущественно избирало клапан с запахом терпинеола, после чего количество неправильных избраний превышало количество правильных на протяжении 6 опытов, что свидетельствовало о наступлении у хорька невротического состояния. Затем происходила непрерывная смена количества правильных и неправильных избраний в течение 25 опытов, несмотря на продолжающееся подкрепление только заходов животного в отделение с запахом терпинеола. После этого наступил переход к преимущественному избранию клапана с терпинеолом на протяжении 10 опытов, а затем опять (в одном опыте) проявилась положительная реакция на запах лимонного масла. В опытах №№ 61 и 66 было 100% правильных избраний (абсолютная дифференцировка). В опыте № 67 50% правильных избраний, затем количество правильных избраний превышало количество неправильных на протяжении 4 опытов, без достижения абсолютной дифференцировки. В одном опыте количество неправильных избраний превышало количество правильных, после чего проявилось преимущественное избрание клапана с запахом терпинеола, начиная с 730 сочетаний (опыт № 74) на протяжении 10 опытов без достижения абсолютной дифференцировки.

Не добившись наступления у хорька абсолютной дифференцировки даже после 830 сочетаний, мы приступили вновь к переделке сигнального значения раздражителей. Уже во втором опыте количество правильных избраний превысило количество неправильных и сохранялось на протяжении дальнейших 4 опытов, затем в 2 опытах было 50% правильных избраний, после чего на протяжении 35 опытных дней в большинстве опытов количество правильных избраний превышало количество неправильных, за исключением опытов №№ 19, 25, 38 и 41 (считая от начала переделки), где количество неправильных избраний превышало количество правильных. Даже после 420 сочетаний абсолютная дифференци-

ровка не была достигнута.

В течение недели был сделан перерыв в опытах, затем лесному хорьку были предъявлены те же запаховые клапаны, причем стал подкрепляться пищей заход животного в отделение ящика с запахом, избранным животным в первой зарядке. Таким запахом оказался терпинеол. Дальнейшие 13 опытов показали, что лесной хорек после 4-кратной обратной переделки сигнального значения обонятельных раздражителей не может абсолютно дифференцировать их. Количество правильных избраний значительно колеблется, и животное оказывается как бы дезориентированным в окружающей экспериментальной обстановке.

Несмотря на то, что условия каждой последующей переделки не были равнозначными, представляет интерес сравнить ход переделки сигналь-

ного значения одного и того же раздражителя в первый и последующие разы. Тормозной раздражитель — терпинеол — при переделке в первый раз приобрел значение положительного сигнала за 15 опытных дней при 150 сочетаниях, с достижением абсолютной дифференцировки. Второй раз он приобрел значение положительного сигнала только через 63 опытных дня при 830 сочетаниях, без достижения абсолютной дифференци-

Положительный раздражитель — лимонное масло — при переделке вторично приобрел положительное значение за 38 опытных дней при 380 сочетаниях с достижением абсолютной дифференцировки. В третий раз, при попытке сделать его сигналом положительной реакции, абсолютная дифференцировка за 42 опытных дня при 420 сочетаниях не была достигнута. Каждая последующая переделка сигнального значения раздражителей происходила у хорька более медленно — за больший

период времени и при большем количестве сочетаний.

Образование условного рефлекса с абсолютной дифференцировкой на запах лимонного масла произошло за 8 опытных дней при 80 сочетаниях условного сигнала с пищевым подкреплением. Первая переделка, т. е. приобретение запахом терпинеола положительного значения, - за 15 опытных дней при 150 сочетаниях. Вторая переделка (+ лимонное масло) — за 38 опытных дней при 380 сочетаниях. Третья переделка (+ терпинеол) — за 83 опытных дня, при 830 сочетаниях без абсолютной

дифференцировки.

При всех 4 случаях переделки сигнального значения раздражителей уже во втором опыте лесной хорек давал положительную реакцию преимущественно на вновь подкрепляемый раздражитель. Так, во втором опыте при образовании условного рефлекса на запах лимонного масла было 60% правильных избраний, при первой переделке сигнального значения раздражителей 60%, при второй 80%, при третьей 70% и при четвертой 60% правильных избраний. Указанное обстоятельство свидетельствует о возможности для лесного хорька быстрого переключения с одного значения раздражителя на другое, во всяком случае в первый момент изменения их сигнального действия.

Длительное перенапряжение подвижности нервных процессов при наличии «сшибки», видимо, повлекло за собой развитие известного невротического состояния, выразившегося в невозможности для животного изменить сигнальное значение условного раздражителя при последующих переделках. Механизм данного явления, надо думать, связан с развитием инертности возбудительного процесса, препятствующего развитию тормозного состояния в ответ на действие тормозного раздражителя,

Государственный естественно-научный институт им. П. Ф. Лесгафта

Поступило 22 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

ПИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 Л. А. Андреев, 9-е совещ. по физиологич. проблемам, 1941. 2 Э. А. Асратян, Физиол. журн. СССР, 21, № 5—6 (1936). 3 Э. Г. Вацуро, Исследование высшей нервной деятельности антропоида (шимпанзе), 1948. 4 Э. Г. Вацуро, Тр. физиол. лабор. им. И. П. Павлова, 12 (1945). 5 Э. Г. Вацуро, там же, 14 (1948). 6 Э. Г. Вацуро, физиол. журн. СССР, 27, № 6 (1939). 7 Э. Г. Вацуро, Изв. АН СССР, сер. биол., № 2 (1947). 8 Э. Г. Вацуро, М. С. Колесников, 13-е совещ. по физиологич. проблемам, Тезисы докл., 1948. 9 К. С. Ермолаева, 9-е совещ. по физиологич. проблемам, 1941. 10 С. Д. Каминский, Динамические нарушения деятельности коры головного мозга, изд. АМН СССР, 1948. 11 Л. Н. Норкина, Журн. высш. нервн. деят., 2, в. 5 (1952). 12 И. П. Павлов, Полн. собр. соч., 3, кн. 2, 1951. 13 Павловские среды, 2, 1949. 14 М. К. Петрова, Тр. физиол. лабор. им. И. П. Павлова, 6, в. 1 (1936). 15 М. К. Петрова, там же, 7 (1937). 16 Т. А. Тимофеева, там же, 13 (1948). 17 Т. А. Тимофеева, Тр. Ин-та эволюц. физиол. и патол. высш. нервн. деят. им. И. П. Павлова, мофеева, Тр. Ин-та эволюц. физиол. и патол. высш. нервн. деят. им. И. П. Павлова, 1 (1947). ¹⁸ Т. А. Тимофеева, там же, 1 (1947). ¹⁹ М. А. Усиевич, Физиология высшей нервной деятельности, изд. АМН СССР, 1953. ²⁰ В. В. Яковлева, Тр. физиол. лабор. им. И. П. Павлова, 11 (1944). ²¹ В. В. Яковлева, там же, 8 (1938).

ЭМБРИОЛОГИЯ

И. Я. ПРИЦКЕР

ГЕМАТОЛОГИЧЕСКИЕ РАЗЛИЧИЯ У ЦЫПЛЯТ, ВЫВЕДЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ И НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР ИНКУБАЦИИ

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 25 XII 1953)

Нами * были исследованы лейкоцитарные формулы, содержание гемоглобина и количество ретикулоцитов в крови 81 цыпленка, выведенных в условиях оптимальной (38,5—39°), повышенной (40°) и пониженной (37°) температур инкубации. Опыты проводились в инкубаторах секционного типа. Кровь у цыплят бралась через 18—24 часа после выхода из скорлупы. Проведено было три опыта.

Процент гемоглобина в крови цыплят в среднем по трем опытам колебался: при низкой температуре инкубации — от 51,4 до 56,3, при высокой — от 61,7 до 68,4 и при нормальной — от 54,9 до 62,9. Различия ока-

зались вполне реальными.

Нам представляется, что повышение содержания гемоглобина в крови цыплят при повышении температуры инкубирования яиц следует рассматривать в связи с ранее установленными нами при этом фактами — резкого уменьшения веса сердечной мышцы (1) и уменьшения содержа-

ния воды в тканях зародышей (2).

Различия в содержании ретикулоцитов в крови цыплят, выведенных при различных температурах инкубации, оказались также четко выраженными. Наибольшее содержание ретикулоцитов было установлено в крови цыплят, выведенных при нормальной температуре инкубации. При отклонении температуры как в сторону повышения, так и в сторону понижения содержание ретикулоцитов в крови цыплят существенно снижалось. Если при инкубационной температуре 38,5° содержание ретикулоцитов в крови цыплят было в среднем 86,8%, то при температуре 40° оно снизилось до 68,5%, а при температуре 37° до 69,0%.

Наибольший интерес в лейкоцитарной формуле цыплят, выведенных при различных температурах инкубации, представляют эозинофилы и

псевдоэозинофилы, с одной стороны, и лимфоциты, с другой.

Содержание эозинофилов и псевдоэозинофилов (так как типичных нейтрофилов нами не было установлено, то нейтрофилы также засчитывались в эту группу), так же как и ретикулоцитов, снижалось по сравнению с таковым при нормальной температуре инкубации (61,4%) как при высокой температуре инкубации (до 54,2%), так и при низкой (до 52,5%). Наоборот, содержание лимфоцитов было минимальным при нормальной температуре инкубации (28,2%) и повышенным при высокой температуре (37,6%) и при низкой (36,3%).

В отношении базофилов и эритробластов реальные различия для различных групп опыта не были установлены. Количество базофилов в крови у цыплят различных опытных групп колебалось от 3,9 до 6,9% и ко-

личество эритробластов от 2 до 2,3%.

^{*} Работа выполнена в сотрудничестве с т. Русадзе.

Количество атипических клеток в крови цыплят, выведенных при температуре 38,5° и 37,0°, составило 3,0% и для цыплят, выведенных при 40°, 3,8%. Эти различия также следует считать лежащими в пределах ошибки наблюдений. Однако некоторое увеличение процента атипических клеток при повышенной температуре инкубации в свете факта увеличения при этом развития различных уродств (3) представляет определенный интерес.

Дальнейшие исследования о влиянии различных режимов инкубирования яиц на состав крови цыплят по выходе их из скорлупы позволят включить исследования крови в число приемов, позволяющих объектив-

но оценивать и характеризовать режимы инкубирования яиц.

Поступило 27 VIII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Я. Прицкер, ДАН, **28**, № 4 (1940). ² И. Я. Прицкер, ДАН, **26**, № 8 (1940). ³ И. Я. Прицкер, Птицеводство, № 5 (1951).